

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 123, № 4

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

А. Б. Васильева. Асимптотика решений некоторых краевых задач для квазилинейных уравнений с малым параметром при старшей производной	583
В. М. Волосов. О решениях некоторых возмущенных систем в окрестности периодических движений	587
А. Х. Гелиг. Об устойчивости решений задачи Коши и смешанной задачи для гиперболических уравнений	591
А. А. Дезин. Корректная граничная задача для некоторых неклассических операторов	595
В. А. Залгаллер. Изометричное вложение полиэдров	599
Е. М. Ландис. О зависимости между числом перемен знака решения эллиптического уравнения и ростом решения	602
Б. С. Митягин. О второй смешанной производной	606
Э. И. Нечипорук. О синтезе схем с помощью линейных преобразований переменных	610
А. П. Плехотин. Теорема существования и единственности решения краевой задачи для системы обыкновенных дифференциальных уравнений	613
Л. Н. Слободетский. Оценки в L_p решений эллиптических систем	616

ПРОМЕХАНИКА

В. Н. Архипов. Образование колебаний в следе за телом	620
---	-----

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

К. Ф. Войцеховская. Устойчивость цилиндрических оболочек с точки зрения математической теории упругости	623
А. Н. Ромашов, В. Н. Родионов и А. П. Сухотин. Взрыв в уплотняющейся неограниченной среде	627

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. П. Маслов. Асимптотика собственных функций уравнения $\Delta u + k^2 u = 0$ с краевыми условиями на эквидистантных кривых и рассеяние электромагнитных волн в волноводе	631
--	-----

ФИЗИКА

- В. Бобринев и В. Брагинский. Излучение точечного заряда, равномерно движущегося по оси круглого отверстия в бесконечной идеально проводящей плоскости
- Л. Г. Болховитинов и П. Ф. Похил. Вычисление нижнего предела кривой частоты взрыва
- И. М. Бронштейн и Р. Б. Сегаль. Пробег медленных вторичных электронов в металле и роль неупруго отраженных электронов во вторичной электронной эмиссии
- А. П. Комар и Ю. С. Коробочко. О двух процессах, способствующих захвату электронов в бетатронный режим ускорения
- Ш. Раскин. О спектрах комбинационного рассеяния света комплексных соединений, содержащих $SbCl_3$ и $SnCl_4$
- В. Н. Рожанский. О механизме развития зародышевых трещин в кристаллах при их пластическом деформировании
- В. Г. Соловьев. О возникновении сверхтекучего состояния атомного ядра

ГЕОФИЗИКА

- А. С. Гурвич, В. И. Татарский и Л. Р. Цванг. Экспериментальное исследование статистических характеристик мерцания наземного источника света

БИОФИЗИКА

- И. Е. Эльпинер и А. В. Сокольская. Действие ультразвука на некоторые белки и аминокислоты в зависимости от природы присутствующего газа

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- Г. И. Епифанов, Н. И. Глаголев и П. А. Ребиндер. Влияние поверхностно-активных сред на поверхностный наклеп металлов
- В. А. Казанцев. Исследование $K\beta$ -полосы и K -края поглощения никеля в металле при переходе через точку Кюри
- А. А. Мак. Высокотемпературный импульсный источник света

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

- В. Л. Инденбом и Г. Е. Томиловский. Микроструктура напряжений в линиях скольжения и дислокации

ХИМИЯ

- А. В. Аблов и Т. И. Малиновский. Строение продуктов присоединения ароматических аминов к галогенидам цинка
- Л. В. Абрамова, Н. И. Шевердина и К. А. Кочешков. Исследования в области радиационной химии металлоорганических соединений. Гамма-излучения в реакции между металлическим оловом и галоидными алкилами
- Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева и К. В. Нельсон. Цис-транс-изомеризация натурального каучука под влиянием алюминийорганических соединений и четыреххлористого титана
- К. Б. Заборенко, И. В. Колосов и В. В. Фомин. Определение состава и констант устойчивости хлоридных комплексов свинца из опытов по распределению радиоактивного изотопа между осадком и раствором
- В. И. Иванов, Б. А. Захаров, Г. А. Крылова и Н. Г. Вьюнова. Химический метод гомогенизации целлюлозы по молекулярному весу
- Г. Н. Мальнова, Е. П. Михеев, А. Л. Клебанский и Н. П. Филимонова. Каталитическое взаимодействие алкилди-хлорсиланов с галоидзамещенными бензолами
- И. В. Пацевич, А. В. Топчиев и В. Я. Штерн. Взаимодействие алкильных радикалов с двуокисью азота
- З. В. Пушкарева и Н. И. Латош. Диацилпроизводные фенилгидразина. К вопросу взаимосвязи химического строения и анальгезирующего действия
- С. Р. Сергиенко, Е. В. Лебедев и А. А. Петров. Избирательная каталитическая дегидрогенизация предельных высокомолекулярных углеводородов в жидкой фазе
- Чэнь Чань-бай, Р. П. Евстигнеева и Н. А. Преображенский. Синтез алкалоида цинхонамина
- Ю. Н. Шейнкер, Иван Амбруш и Н. К. Кочетков. О кислотных свойствах 3-ацилпиразолов

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- В. Е. Гуль и И. М. Чернин. Экспериментальное исследование распределения напряжений в процессе разрыва полимеров
- С. П. Жданов. О дегидратации и регидратации поверхности кварца

Ю. М. Полукаров и В. В. Бондарь. Зависимость строения поверхности электролитических осадков сплавов от их фазового состава	720
Викт. И. Спицын и В. В. Громов. Влияние радиоактивности сульфата бария на его сорбционные свойства	722
Г. С. Ходаков и Э. Р. Плущис. О растворимости тонкоизмельченного кварца в воде	725

ИОХИМИЯ

П. А. Колесников, Е. И. Петроченко и С. В. Зорэ. Ферментативное восстановление хинона гликолевой кислотой	729
С. М. Манская и Л. А. Кодина. Хинная и шикимовая кислоты в растениях	733

ЕОЛОГИЯ

М. Ф. Мирчинк и Р. О. Хачатрян. Палеогеография восточной части Русской платформы в конце турнейского века	737
---	-----

ИНЕРАЛОГИЯ

Х. С. Мамедов и Н. В. Белов. О кристаллической структуре гиллебрандита	741
--	-----

ЕТРОГРАФИЯ

П. В. Зарицкий. Баритовые конкреции в киевском мергеле Донбасса	744
---	-----

АЛЕОНТОЛОГИЯ

В. Г. Очев. Новые данные по псевдозухиям СССР	749
Г. Ф. Рязанов. Морфология и систематика рода <i>Protriticites</i> Putrja, 1948	752

ИТОЛОГИЯ

В. Я. Бродский и Н. В. Нечаева. О зависимости между количественными изменениями рибонуклеиновой кислоты, интенсивностью функционирования и трофикой нейрона (на примере цитохимического исследования ганглиозных клеток сетчатки)	756
---	-----

СПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

И. Г. Рогаль и В. В. Максай. Регенерационная способность черепной покровной костной ткани у теплокровных животных в постнатальном онтогенезе	760
--	-----

ИЗИОЛОГИЯ

К. С. Лобынцев. Об изменениях скелетной мышечной ткани при тренировке	764
---	-----

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

A. B. Vasilieva. The asymptotic behaviour of solutions to some boundary problems for quasilinear equations involving a small parameter in the highest derivative term	583
V. M. Volosov. Solutions of some perturbed systems in the neighbourhood of periodical motions	587
A. Kh. Gelig. The stability of the solutions of Cauchy problem and the mixed problem for hyperbolic equations	591
A. A. Desen. A correctly formulated boundary value problem for certain non-classical operators	595
V. A. Zalgaller. Isometric imbedding of polyhedra	599
E. M. Landis. Relationship between the growth of the solution of an elliptical equation and the number of its sign alternations	602
B. S. Mitiagin. On second mixed derivative	606
E. I. Nechiporuk. Scheme synthesis by linear transformations of variables	610
A. P. Plekhotin. Theorem on the existence and uniqueness of the solution to a boundary value problem for a system of ordinary differential equations	613
L. N. Slobodetsky. Estimates in L_p of solutions of elliptical systems	616

- V. N. Arkhipov. Oscillations in the wake of a moving body 62

THEORY OF ELASTICITY

- K. F. Voitsekhovskaia. Stability of cylindrical shells from the standpoint of the mathematical theory of elasticity 62
A. N. Romashov, V. N. Rodionov and A. P. Sukhotin. Explosion in an unbounded medium of increasing density 62

MATHEMATICAL PHYSICS

- V. P. Maslov. Asymptotic behaviour of the characteristic functions of equation $\Delta u + k^2 u = 0$ with boundary conditions along equidistant curves and the scattering of electromagnetic waves in a wave guide 63

• PHYSICS

- V. Bobrinev and V. Braginsky. Radiation from a point charge moving uniformly along the axis of a round hole in an infinite ideally conducting plane . . . 63
L. G. Bolkhovitinov and P. F. Pokhil. Calculation of the lower limit of the explosion frequency curve 63
I. M. Bronstein and R. B. Segal. Free path of slow secondary electrons in metal and the rôle of inelastically reflected electrons in the secondary electron emission 63
A. P. Komar and I. S. Korobochko. Two processes favouring the capture of electrons under betatron acceleration conditions 64
Sh. Sh. Raskin. Raman spectra of complex compounds containing SbCl_3 and SnCl_4 64
V. N. Rozhansky. Mechanism of the development of microcracks in crystals on plastic deformation 63
V. G. Soloviev. On the formation of the superfluid state in the atomic nucleus 63

GEOPHYSICS

- A. S. Gurvich, V. I. Tatarsky and L. R. Zwang. Experimental investigation of statistical characteristics of scintillation light from a terrestrial source . . 63

• BIOPHYSICS

- I. E. Elpiner and A. V. Sokolskaia. The effect of ultrasound on some proteins and aminoacids as related to the nature of the gas present 63

TECHNICAL PHYSICS

- G. I. Epifanov, N. I. Glagolev and P. Reh binder. The effect of surface active media on the strain hardening of metal surfaces 63
V. A. Kazantsev. Investigation of the $K\beta$ -band and K -absorption edge in Ni metal below and above the Curie point 63
A. A. Mak. High temperature surging light source 63

CRYSTALLOGRAPHY

- V. L. Indenbom and G. E. Tomilowsky. The microstructure of stresses in slip lines and dislocations 63

• CHEMISTRY

- A. V. Ablov and T. I. Malinovsky. The structure of reaction products on the addition of aromatic amines to zinc halogenides 63
L. V. Abramova, N. I. Sheverdina and K. A. Kocheshkov. Investigations into the domain of the radiation chemistry of organometallic compounds. Gamma-radiations in a reaction of metallic tin with halogen alkyls 63
B. A. Dolgoplosk, E. N. Kropacheva and K. V. Nelson. Cis-trans-isomerization of natural rubber under the influence of aluminium organic compounds and titanium tetrachloride 63
K. B. Zaborenko, I. V. Kolosov and V. V. Fomin. Determination of the composition and stability constants of lead chloride complexes from experiments on the distribution of a radioactive isotope between the deposit and the solution 63
V. I. Ivanov, B. A. Zakharov, G. A. Krylova and N. G. Viunova. A chemical method of producing cellulose homogeneous with respect to molecular weight 63
G. N. Malnova, E. P. Mikheev, A. L. Klebansky and N. P. Filimonova. Catalytic interaction between alkyl dichlorosilanes and the halogen-substituents of benzene 63

	<i>Pages</i>
I. V. Patsevich, A. V. Topchiev and V. J. Shtern. Interaction between alkyl radicals and nitrogen dioxide	696
Z. V. Pushkareva and N. I. Latosh. Diacyl derivatives of phenylhydrazine. On the relationship between chemical structure and analgetic effect	700
S. R. Serguinenko, E. V. Lebedev and A. A. Petrov. Selective catalytic dehydrogenation of saturated high molecular hydrocarbons in the liquid phase	704
Chen Chan-by, R. P. Evstigneeva and N. A. Preobrazhensky. The synthesis of cinchonamine, an alkaloid from the bark of a cinchona tree	707
Yu. N. Sheinker, I. Ambrush and N. K. Kochetkov. Acid properties of 3-acylpyrazoles	709

PHYSICAL CHEMISTRY

V. E. Gul and I. M. Chernin. An experimental investigation of stress distribution in the process of polymere rupture	713
S. P. Zhdanov. Dehydration and rehydration of the surface of quartz	716
Yu. M. Polukarov and V. V. Bondar. The structure of the surface of electrolytically deposited alloys as related to their phase composition	720
Vict. I. Spitsyn and V. V. Gromov. The effect of radioactivity on the sorptive properties of barium sulphate	722
G. S. Khodakov and E. R. Plutsis. Solubility of fine quartz sand in water	725

BIOCHEMISTRY

P. A. Kolesnikov, E. I. Petrochenko and S. V. Zore. Enzymic reduction of quinone by glycolic acid	729
S. M. Manskaia and L. A. Kodina. Quinic and shikimic acids in plants	733

GEOLOGY

M. F. Mirchink and R. O. Khachatryan. The paleogeography of the eastern part of the Russian platform by the end of the Tournaisian	737
--	-----

MINERALOGY

Kh. S. Mamedov and N. V. Belov. On the crystal structure of hillebrandite	741
---	-----

PETROGRAPHY

P. V. Zaritsky. Baryte concretions from Kiev marls of the Donetsk basin	744
---	-----

PALEONTOLOGY

V. G. Ochev. New data concerning the Pseudosuchia of the USSR	749
G. F. Riazanov. The morphology and taxonomy of the genus Protriticites Putrja, 1948	752

ZOOLOGY

V. J. Brodsky and N. V. Nechaeva. On the relations observed between the quantitative changes of ribonucleic acid, the intensity of function and the trophic condition of a neuron (exemplified by data of a cytochemical examination of the ganglionic cells of the retina)	756
---	-----

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

I. G. Rogal and V. V. Maxay. The regeneration ability of the covering bone tissue of the cranium in homoiothermic animals in the course of their postnatal ontogenesis	760
--	-----

PHYSIOLOGY

K. S. Lobyntsev. On the changes on the skeletal muscle tissue, as a result of training	764
	581

ПОПРАВКА

В мою статью, помещенную в ДАН, т. 102, № 6, 1955 г. (Ф. И. Франкль, «Опыт полуэмпирической теории движения взвешенных наносов в неравномерном потоке»), необходимо внести следующие исправления.

Формулу (9) следует читать:

$$R_y - \frac{d\Pi_{yys}}{dy} = s(\rho_s - \rho)g.$$

Допущенная автором описка не сказывается на дальнейшем тексте и формулах.

Формулу (12а) следует читать:

$$R_i = -\frac{9}{2} \frac{s\mu}{r^2} (u_{is} - u_i - v_{id}).$$

Заключительную фразу на стр. 1096 следует читать: «Поскольку для мелких наносов и малых мутностей $\Pi_{xys} \approx s \frac{\rho_s}{\rho} \Pi_{xy}$ и $\frac{1}{s} \frac{ds}{dy}$ — малая величина, R_x имеет порядок $s(\rho_s - \rho)g$. Следовательно, $R_x : R_y \approx i$, откуда, согласно (12а), $(u_x - u_{xs}) : w \approx i$. Поэтому отставание продольного движения частиц от жидкости мало по сравнению со скоростью падения частицы, т. е. близко к нулю, в соответствии с опытом».

Ф. Франкль

А. Б. ВАСИЛЬЕВА

АСИМПТОТИКА РЕШЕНИЙ НЕКОТОРЫХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ КВАЗИЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ С МАЛЫМ ПАРАМЕТРОМ ПРИ СТАРШЕЙ ПРОИЗВОДНОЙ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 4 VII 1958)

1. Постановка задачи. Рассмотрим уравнение

$$\mu \frac{d^2 y}{dt^2} = -A(t, y) \frac{dy}{dt} + B(t, y), \quad (1)$$

где $\mu \geq 0$ — малый параметр. Ряд работ посвящен исследованию решения уравнения (1) и уравнений более общего вида при различных краевых условиях (см., например, (1)).

Пусть заданы краевые условия

$$\text{I. } y'(0) = 0, \quad y(1) = 0; \quad (2')$$

$$\text{II. } y(0) = 0, \quad y(1) = 0. \quad (2'')$$

Соответствующие решения уравнения (1) обозначим $y_I(t, \mu)$, $y_{II}(t, \mu)$.

Полагая в (1) $\mu = 0$, получим вырожденное уравнение

$$A(t, u) \frac{du}{dt} = B(t, u), \quad (3)$$

решение которого определим условием

$$u(1) = 0. \quad (4)$$

В (1) при некоторых ограничениях на правую часть (1) (см. ниже) доказано, что

$$\lim_{\mu \rightarrow 0} y_I(t, \mu) = u(t), \quad 0 \leq t \leq 1; \quad (5')$$

$$\lim_{\mu \rightarrow 0} y_{II}(t, \mu) = u(t), \quad 0 < t \leq 1. \quad (5'')$$

Таким образом, при достаточно малых значениях μ $u(t)$ может служить приближенным решением как для задачи I, так и для задачи II. В случае I приближение носит равномерный относительно t характер на всем отрезке $0 \leq t \leq 1$, в случае II приближение не является равномерным на $0 \leq t \leq 1$ и теряет смысл в окрестности $t = 0$. Естественно поставить вопрос о построении равномерного приближения в случае II и о построении приближений более высокого порядка как для случая II, так и для случая I.

2. Рассмотрим следующую вспомогательную задачу с начальными условиями. Перепишем (1) в виде системы

$$\mu \frac{dz}{dt} = -A(t, y)z + B(t, y), \quad \frac{dy}{dt} = z. \quad (6)$$

Потребуем, чтобы $A(t, y)$, $B(t, y)$ обладали непрерывными частными производными до второго порядка включительно в области $0 \leq t \leq 1$, $|y| < d$ и чтобы в этой области выполнялось условие $-A(t, y) < -\kappa < 0$ ($\kappa = \text{const}$). Зададим для (6) начальные условия

$$z|_{t=0} = z_0^0, \quad y|_{t=0} = y_0^0 + \mu y_1^0. \quad (7)$$

Результаты и методы работ ⁽²⁻⁴⁾ дают возможность обосновать следующее правило построения асимптотической формулы для решения $z(t, \mu)$, $y(t, \mu)$ системы (6) при начальных условиях (7) с точностью $O(\mu^2)$ на $0 \leq t \leq 1$. Введем новое независимое переменное $\tau = t/\mu$, перепишем (6) в виде

$$\frac{dz}{d\tau} = -A(\tau\mu, y)z + B(\tau\mu, y), \quad \frac{dy}{d\tau} = \mu z \quad (8)$$

и будем искать решение в виде формальных рядов

$$z = z_0(\tau) + \mu z_1(\tau) + \dots, \quad y = y_0(\tau) + \mu y_1(\tau) + \dots \quad (9)$$

При этом

$$\frac{dz_0}{d\tau} = -A(0, y_0)z_0 + B(0, y_0), \quad \frac{dy_0}{d\tau} = 0, \quad (10')$$

$$z_0|_{\tau=0} = z_0^0, \quad y_0|_{\tau=0} = y_0^0;$$

$$\begin{aligned} \frac{dz_1}{d\tau} = & -A(0, y_0)z_1 + [-A_y(0, y_0)z_0 + B_y(0, y_0)]y_1 + \\ & + [-A_t(0, y_0)z_0 + B_t(0, y_0)]\tau, \quad \frac{dy_1}{d\tau} = z_0, \quad (10'') \\ z_1|_{\tau=0} = & 0, \quad y_1|_{\tau=0} = y_1^0. \end{aligned}$$

Напишем вырожденную систему уравнений, соответствующую (6), т. е. получающуюся из (6), если формально положить $\mu = 0$:

$$A(t, \bar{y})\bar{z} = B(t, \bar{y}), \quad (11)$$

и рассмотрим ее решение при начальном условии

$$\bar{y}|_{t=0} = y_0^0. \quad (12)$$

Продифференцируем (6) по μ и опять произведем вырождение. Получим систему

$$\frac{d}{dt}\bar{z} = -A(t, \bar{y})\bar{z}_\mu + [-A_y(t, \bar{y})\bar{z} + B_y(t, \bar{y})]\bar{y}_\mu, \quad \frac{d}{dt}\bar{y}_\mu = \bar{z}_\mu \quad (13)$$

и найдем ее решение, удовлетворяющее начальным условиям ⁽⁴⁾

$$\bar{y}_\mu|_{t=0} = \bar{y}_\mu(0) = y_1^0 - \int_0^\infty \tau z_0'(\tau) d\tau. \quad (14)$$

Составим выражения

$$Z_0 = \bar{z} + z_0 - \bar{z}(0), \quad Y_0 = \bar{y} + y_0 - \bar{y}(0) = \bar{y} + y_0^0 - y_0^0 = \bar{y}; \quad (15')$$

$$Z_1 = \bar{z} + \mu \bar{z}_\mu + z_0 + \mu_1 z_1 - (\bar{z}(0) + t \bar{z}'(0) + \mu \bar{z}_\mu(0)), \quad (15'')$$

$$Y_1 = \bar{y} + \mu \bar{y}_\mu + \mu y_1 - (t \bar{y}'(0) + \mu \bar{y}_\mu(0)).$$

Пользуясь методами ⁽⁴⁾, можно доказать, что

$$|z - Z_0| < c\mu, \quad |y - Y_0| < c\mu, \quad (16')$$

$$|z - Z_1| < c\mu^2, \quad |y - Y_1| < c\mu^2, \quad (16'')$$

де c — не зависящая от μ и t ($0 \leq t \leq 1$) постоянная при достаточно малом $\mu \leq \mu_0$.

Схему получения асимптотических формул можно развивать и дальше строить приближения с более высокой степенью точности μ^n как для начальных условий (7), так и для более широкого класса

$$z|_{t=0} = z_0^0 + \mu z_1^0 + \dots + \mu^k z_k^0, \quad y|_{t=0} = y_0^0 + \mu y_1^0 + \dots + \mu^k y_k^0.$$

Зададим теперь начальные условия для (6) в виде

$$z|_{t=0} = \frac{z_{-1}^0}{\mu}, \quad y|_{t=1} = y_0^0 \quad (17)$$

, как и в случае (7), будем строить решение (8) в виде формальных рядов

$$z = \frac{z_{-1}(\tau)}{\mu} + z_0(\tau) + \mu z_1(\tau) + \dots, \quad y = y_0(\tau) + \mu y_1(\tau) + \dots \quad (18)$$

При этом

$$\frac{dz_{-1}}{d\tau} = -A(0, y_0) z_{-1}, \quad \frac{dy_0}{d\tau} = z_{-1}, \quad (19)$$

$$z_{-1}|_{\tau=0} = z_{-1}^0, \quad y_0|_{\tau=0} = y_0^0.$$

Решение \bar{z} , \bar{y} вырожденной системы (11) определим условием*

$$\bar{y}|_{t=0} = \bar{y}(0) = y_0^0 + \int_0^\infty z_{-1}(\tau) d\tau. \quad (20)$$

Методом, аналогичным тому, каким доказывались неравенства (16), можно для данного случая доказать, что

$$Y_0 = y_0 + \bar{y} - \bar{y}(0) \quad (21)$$

представляет собой равномерное приближение к решению $y(t, \mu)$ такое, что

$$|y - Y_0| < c\mu, \quad (22)$$

де c — не зависящая от μ и t ($0 \leq t \leq 1$) постоянная при достаточно малом $\mu \leq \mu_0$.

3. Идея применения указанной общей схемы к решению краевых задач состоит в следующем: выбрать в начальных условиях (7) или (17) параметры z_{-1}^0 , y_0^0 и т. д. таким образом, чтобы удовлетворить заданным краевым условиям.

Рассмотрим краевую задачу I. Положим в начальных условиях (7) $z_0^0 = 0$. Определим y_0^0 из требования $y_0^0 = \bar{y}|_{t=0}$, где \bar{y} — решение вырожденной системы (11), удовлетворяющее условию $\bar{y}(1) = 0$ (\bar{y} , очевидно, совпадает с y в (3)), а y_1^0 определим из требования $y_1^0 - \int_0^\infty \tau z_0'(\tau) d\tau = \bar{y}_\mu|_{t=0}$, где \bar{y}_μ — решение вырожденной системы (13), удовлетворяющее условию $y_\mu|_{t=1} = 0$. Полученное при таком выборе параметров в начальных условиях (7) решение системы (6) будет обладать свойством $y|_{t=1} = (\bar{y} + \mu \bar{y}_\mu + \frac{\mu^2}{2} y_{\mu\mu}^*)_{t=1} = \frac{\mu^2}{2} y_{\mu\mu}^*|_{t=1} = O(\mu^2)$, $z|_{t=0} = 0$. В то же время решение

* $\bar{y}(0)$ можно определить также из уравнения $\int_{y_0^0}^{\bar{y}(0)} A(0, y) dy = z_{-1}^0$.

краевой задачи I обладает свойством $y|_{t=1}=0, z|_{t=0}=0$. Методами ⁽³⁾ нетрудно получить, что разность между указанным решением задачи с начальными условиями и решением краевой задачи I имеет порядок $O(\mu^2)$ равномерно относительно t на всем промежутке $0 \leq t \leq 1$. А так как формулы (15'') представляют собой равномерное с точностью $O(\mu^2)$ приближение для решения задачи с начальными условиями, то справедливо следующее основное утверждение:

Выражения

$$Y_1 = \bar{y} + \mu \bar{y}_\mu + \mu y_1 - t \bar{y}'(0) - \mu \bar{y}_\mu(0), \quad (23)$$

$$Z_1 = \bar{z} + \mu \bar{z}_\mu + z_0 + \mu z_1 - \bar{z}(0) - t \bar{z}'(0) - \mu \bar{z}_\mu(0)$$

(где \bar{y}, \bar{z} определяются системой (11) и условием $\bar{y}|_{t=1}=0$; \bar{y}_μ, \bar{z}_μ определяются системой (13) и условием $\bar{y}_\mu|_{t=1}=0$; z_0 определяется системой (10') при начальных условиях $z_0|_{\tau=0}=0, y_0|_{\tau=0}=\bar{y}(0), y(0)$; y_1, z_1 определяются системой (10'') при начальных условиях $z_1|_{\tau=0}=0, y_1|_{\tau=0}=\bar{y}_\mu(0) + \int_0^\infty \tau \bar{z}'_0(\tau) d\tau$) являются с точностью $O(\mu^2)$ приближенным решением краевой задачи I для уравнения (1) при условии (2'), так что

$$|y(t, \mu) - Y_1| < c\mu^2, \quad |y'(t, \mu) - Z_1| < c\mu^2$$

на всем отрезке $0 \leq t \leq 1$; c — постоянная, не зависящая от μ при достаточно малом $\mu \leq \mu_0$.

Заметим, что, задавая для (6) начальные условия $z|_{t=0}=0, y|_{t=0}=y_0^0 + \mu y_1^0 + \dots$, можно аналогично получить следующие приближения для решения краевой задачи I.

Аналогично можно рассмотреть краевую задачу II и утверждать:

Выражение

$$y_0 = \bar{y} + y_0 - \bar{y}(0) \quad (24)$$

(где \bar{y} определяется из системы (11) при начальном условии $\bar{y}|_{t=1}=0$; y_0 определяется из (19) при начальном условии $z_{-1}|_{\tau=0}=z_{-1}^0 = \int_0^{\bar{y}(0)} A(0, y) dy, y_0|_{\tau=0}=0$) является с точностью $O(\mu)$ приближенным решением краевой задачи II для уравнения (1), так что

$$|y(t, \mu) - Y_0| < c\mu$$

на всем отрезке $0 \leq t \leq 1$; c — постоянная, не зависящая от μ при достаточно малом значении $\mu \leq \mu_0$.

Как и в случае I, можно развить эту схему и написать приближения более высокого порядка.

В заключение отметим, что формулы (23), (24) применимы к более общей краевой задаче для уравнения (1)

$$y(0) + \alpha y'(0) = 0, \quad y(1) + \beta y'(1) = 0 \quad (25)$$

при очевидной модификации начальных условий для функций, входящих в (23) в случае $\alpha \neq 0$ и в (24) в случае $\alpha = 0$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. И. Бриш, ДАН, 95, № 3 (1954). ² А. Н. Тихонов, Матем. сборн., 31 (73), № 3 (1952). ³ А. Б. Васильева, Матем. сборн., 31(73), № 3 (1952). ⁴ А. Б. Васильева, ДАН, 119, № 1 (1958).

В. М. ВОЛОСОВ

О РЕШЕНИЯХ НЕКОТОРЫХ ВОЗМУЩЕННЫХ СИСТЕМ В ОКРЕСТНОСТИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ДВИЖЕНИЙ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 3 VII 1958)

§ 1. Постановка задачи. Рассматривается невозмущенная система дифференциальных уравнений

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}(\mathbf{x}) \quad (1)$$

и соответствующая ей возмущенная система

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}(\mathbf{x}) + \varepsilon \mathbf{f}(\mathbf{x}, \varepsilon), \quad (2)$$

где \mathbf{F} , \mathbf{f} , \mathbf{x} — n -мерные векторы, ε — малый параметр. Пусть в некоторой области (1) имеет лишь периодические решения:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0(\mathbf{c}, \psi), \quad (3)$$

где $\mathbf{c} = \{c_1, c_2, \dots, c_{n-1}\}$; $\psi \equiv \omega(\mathbf{c})t + h$ — фаза колебаний; c_i ($i = 1, 2, \dots, n-1$) и h — n произвольных постоянных; функция \mathbf{x}_0 периодична по ψ с периодом 2π ; $\omega(\mathbf{c}) \equiv 2\pi/T(\mathbf{c}) \geq \text{const} > 0$ — частота; $T(\mathbf{c})$ — период колебаний. Пусть решениям (3) соответствует полная система независимых интегралов (1) вида

$$\vec{\Phi}(\mathbf{x}_0) = \mathbf{c}, \quad \Theta(\mathbf{x}_0) = \psi, \quad (4)$$

где $\vec{\Phi} = \{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_{n-1}\}$ и интегралы $\vec{\Phi}$, $\Theta - \omega t$ отвечают соответственно постоянным \mathbf{c} , h , входящим в (3). Решения (2) (непериодические, вообще говоря) рассматриваются в окрестности периодических решений (3) системы (1). Мы будем искать приближенное представление решений возмущенной системы (2) в форме (3), где $\mathbf{c} = \mathbf{c}(t, \varepsilon)$, $\psi = \psi(t, \varepsilon)$ — некоторые неизвестные функции. Так как функциям (3) соответствуют интегралы (4), то $\mathbf{c}(t, \varepsilon)$, $\psi(t, \varepsilon)$ получатся, если в $\vec{\Phi}$, Θ подставить вместо решений (1) решения (2), при этом, вообще говоря, \mathbf{c} уже не будут постоянными, а ψ будет отличаться от $\omega t + h$. Задача состоит, таким образом, в нахождении асимптотических приближений для функций $\mathbf{c}(t, \varepsilon) \equiv \vec{\Phi}[\mathbf{x}(t, \varepsilon)]$, $\psi(t, \varepsilon) \equiv \Theta[\mathbf{x}(t, \varepsilon)]$ относительно малого параметра ε , причем эти приближения будут построены для больших интервалов времени $t \sim 1/\varepsilon$. Согласно сказанному выше, это эквивалентно приближенному представлению решений (2) в виде (3) с помощью вариации постоянных \mathbf{c} и фазы ψ .

§ 2. Основные результаты. Пусть все рассматриваемые функции непрерывны, ограничены и достаточно гладки и все системы уравнений удовлетворяют условиям существования, единственности и непрерывной зависимости решений от начальных значений и параметров в соответствующих областях. Допустим, что существует открытая область G пространства $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$, из всех точек замыкания \bar{G} которой выходят замкнутые траектории (1), соответствующие периодическим решениям (3) с интегра-

лами (4). Пусть G_0 — некоторая открытая подобласть G , лежащая внутри G вместе с границей. Пусть $\varepsilon \neq 0$ и достаточно мало. Введем интервал $\Delta = \left[t_1, t_1 + \frac{a}{\varepsilon} \right]$, где $a > 0$ — сколь угодно большое фиксированное число, t_1 — произвольный момент времени. Возьмем интегральные кривые (2), траектории которых начинаются в некоторый момент $t_0 \in \Delta$ внутри G_0 , и будем их рассматривать либо на всем промежутке Δ , если при $t \in \Delta$ траектория не выходит из G_0 , либо на некоторой части $\Delta_1 = [t_0 - b, t_0 + d] \subset \Delta$ ($b, d \geq 0$) такой, что при $t \in \Delta_1$ траектория находится в G_0 . Для этих решений возмущенной системы (2) на указанных интервалах времени мы и будем изучать асимптотику $\mathbf{c}(t, \varepsilon)$, $\psi(t, \varepsilon)$. Сделаем в (2) замену переменных по формулам (3), где $\mathbf{c} = \mathbf{c}(t, \varepsilon)$, $\psi = \psi(t, \varepsilon)$ — интересующие нас функции. В результате этой замены после некоторых преобразований выводим уравнения:

$$\dot{\mathbf{c}} = (\varepsilon \vec{\nabla}_{\mathbf{x}}) \vec{\Phi}, \quad \dot{\psi} = \omega(\mathbf{c}) + (\varepsilon \vec{\nabla}_{\mathbf{x}}) \Theta \quad \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{x}} = \left\{ \frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_n} \right\} \right). \quad (5)$$

Правые части (5) выражены с помощью (3) через \mathbf{c} , ψ и периодичны по ψ с периодом 2π . (5) принадлежит к системам с вращающейся фазой, изученным в (1). Отбрасывая члены порядка выше ε в уравнениях $\mathbf{c} = (\varepsilon \vec{\nabla}_{\mathbf{x}}) \vec{\Phi}$ и усредняя по ψ , получаем, согласно (1), уравнения нулевого приближения для \mathbf{c} , которые затем приводятся к виду

$$\dot{\mathbf{c}} = \frac{1}{T(\mathbf{c})} \int_0^{T(\mathbf{c})} (\varepsilon \vec{\nabla}_{\mathbf{x}}) \vec{\Phi} dt \quad (\mathbf{f}_0 \equiv \mathbf{f}|_{\varepsilon=0}). \quad (6)$$

Таким образом, выведены уравнения (6), описывающие изменение $\mathbf{c}(t, \varepsilon)$ на больших интервалах времени $t \sim 1/\varepsilon$ с погрешностью $\sim \varepsilon$. Квадратуры в (6) зависят от \mathbf{c} как от параметра и взяты вдоль циклов (3) системы (1). Решения (3) и интегралы (4) невозмущенной системы (1) считаются известными, и \mathbf{c} в (6) изменяются медленно (так как $\dot{\mathbf{c}} \sim \varepsilon$), поэтому определить приближения \mathbf{c} из (6) проще, чем проинтегрировать возмущенную систему (2). Уравнения высших приближений \mathbf{c} и приближений ψ (они здесь не выписываются, так как в общем случае довольно громоздки) тоже выводятся из (5) с помощью метода усреднения (1).

§ 3. Некоторые частные случаи.

1. Периодические решения. Допустим, что некоторое решение \mathbf{x}_0 системы (1) порождает периодическое решение (2), которое стремится к \mathbf{x}_0 при $\varepsilon \rightarrow 0$. Из (6) вытекает необходимое условие существования таких решений: значения $\mathbf{c} = \vec{\Phi}(\mathbf{x}_0)$, определяющие порождающее решение \mathbf{x}_0 ,

должны удовлетворять уравнениям $\mathbf{A}(\mathbf{c}) \equiv \int_0^{T(\mathbf{c})} (\mathbf{f}_0 \vec{\nabla}_{\mathbf{x}}) \vec{\Phi} dt = 0$. Периодиче-

ские решения (2) и более общих систем изучены в (2), где сформулированы также критерии устойчивости этих решений. Согласно (2), достаточным условием существования периодических решений (2) является $\frac{D(A_1, A_2, \dots, A_{n-1})}{D(c_1, c_2, \dots, c_{n-1})} \neq 0$ при $\mathbf{A}(\mathbf{c}) = 0$.

2. Канонические системы. Допустим, что невозмущенная система (1) каноническая:

$$\dot{\mathbf{q}} = \vec{\nabla}_{\mathbf{p}} H(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \quad \dot{\mathbf{p}} = -\vec{\nabla}_{\mathbf{q}} H(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \quad (7)$$

где \mathbf{q} , \mathbf{p} — n -мерные векторы; $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ — функция Гамильтона; $\vec{\nabla}_{\mathbf{q}} = \left\{ \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_n} \right\}$; $\vec{\nabla}_{\mathbf{p}} = \left\{ \frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_n} \right\}$. Возмущенную систему запишем в виде

$$\dot{\mathbf{q}} = \vec{\nabla}_{\mathbf{p}} H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \varepsilon \mathbf{f}_{\mathbf{p}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \varepsilon), \quad \dot{\mathbf{p}} = -\vec{\nabla}_{\mathbf{q}} H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \varepsilon \mathbf{f}_{\mathbf{q}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \varepsilon), \quad (8)$$

где $\mathbf{f}_p = \{f_p^{(1)}, f_p^{(2)}, \dots, f_p^{(n)}\}$, $\mathbf{f}_q = \{f_q^{(1)}, f_q^{(2)}, \dots, f_q^{(n)}\}$. Если периодические решения (7) зависят от $2n$ произвольных постоянных, то к (8) применима формула (6). Система (7) имеет интеграл энергии $E = H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$, поэтому для (8) из (6) выводится уравнение энергии:

$$\dot{E} = \frac{1}{T} \oint (\varepsilon \mathbf{f}_q d\mathbf{q} + \varepsilon \mathbf{f}_p d\mathbf{p}) \quad (\mathbf{f}_p \equiv \mathbf{f}_p|_{\varepsilon=0}, \quad \mathbf{f}_q \equiv \mathbf{f}_q|_{\varepsilon=0}), \quad (9)$$

где интеграл берется по циклам (7) в направлении невозмущенного движения. В п. 4 § 3 будет выведено уравнение энергии для более общих систем, частным случаем которых является (8), и дана физическая интерпретация этого уравнения.

3. Уравнения колебаний с медленно изменяющимися параметрами. Рассмотрим невозмущенную систему

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, \vec{\mu}) \quad (\vec{\mu} = \text{const}), \quad (10)$$

где \mathbf{x} , \mathbf{F} — n -мерные векторы; $\vec{\mu} = \{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_m\}$ — совокупность m параметров. Пусть (10) имеет периодические решения, зависящие от n произвольных постоянных и $\vec{\mu}$: $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0(\mathbf{c}, \vec{\mu}, \psi)$ ($\mathbf{c} = \{c_1, c_2, \dots, c_{n-1}\}$, $\psi \equiv \omega(\mathbf{c}, \vec{\mu})t + h$), которым соответствует полная система независимых интегралов $\vec{\Phi}(\mathbf{x}_0, \vec{\mu}) = \mathbf{c}$, $\Theta(\mathbf{x}_0, \vec{\mu}) = \psi$. Рассмотрим возмущенную систему вида

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, \vec{\mu}) + \varepsilon \mathbf{f}(\mathbf{x}, \vec{\mu}, \varepsilon), \quad \dot{\vec{\mu}} = \varepsilon \vec{\varphi}(\mathbf{x}, \vec{\mu}, \varepsilon), \quad (11)$$

где $\mathbf{f} = \{f_1, f_2, \dots, f_n\}$, $\vec{\varphi} = \{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m\}$, в которой $\vec{\mu}$ уже не постоянны, а медленно изменяются с малой скоростью $\varepsilon \vec{\varphi}$. Требуется найти приближения для решений $\mathbf{x}(t, \varepsilon)$, $\vec{\mu}(t, \varepsilon)$ системы (11), что сводится к построению приближений для $\vec{\mu}(t, \varepsilon)$, $\mathbf{c}(t, \varepsilon) \equiv \vec{\Phi}[\mathbf{x}(t, \varepsilon), \vec{\mu}(t, \varepsilon)]$, $\psi(t, \varepsilon) \equiv \Theta[\mathbf{x}(t, \varepsilon), \vec{\mu}(t, \varepsilon)]$. Это частный случай задачи §§ 1 и 2, так как можно формально дописать к (10) уравнения $\dot{\vec{\mu}} = 0$ и считать их решения $\vec{\mu} = \text{const}$ периодическими, а к интегралам $\vec{\Phi} = \mathbf{c}$, $\Theta = \psi$ добавить интегралы вида $\vec{\mu} = \text{const}$. Поэтому из (6) для (11) вытекают уравнения нулевых приближений \mathbf{c} , $\vec{\mu}$:

$$\dot{\mathbf{c}} = \frac{1}{T} \int_0^T \{(\varepsilon \mathbf{f}_0 \vec{\nabla}_x) + (\varepsilon \vec{\varphi}_0 \vec{\nabla}_\mu)\} \vec{\Phi} dt, \quad \dot{\vec{\mu}} = \overline{(\varepsilon \vec{\varphi}_0)} \equiv \frac{1}{T} \int_0^T (\varepsilon \vec{\varphi}_0) dt, \quad (12)$$

где $\vec{\nabla}_\mu = \left\{ \frac{\partial}{\partial \mu_1}, \frac{\partial}{\partial \mu_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial \mu_m} \right\}$, $\vec{\varphi}_0 \equiv \vec{\varphi}|_{\varepsilon=0}$. Уравнение $\dot{\vec{\mu}} = \overline{(\varepsilon \vec{\varphi}_0)}$ означает,

что в нулевом приближении истинная скорость $\varepsilon \vec{\varphi}$ параметра $\vec{\mu}$ заменяется средней за период скоростью $\overline{(\varepsilon \vec{\varphi}_0)}$. Для частного случая системы (11) с одной степенью свободы уравнения (12) выводились в (3).

4. Колебательные системы с медленно изменяющимися параметрами, близкие к каноническим. Пусть невозмущенная система имеет вид

$$\dot{\mathbf{q}} = \vec{\nabla}_p H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \vec{\mu}), \quad \dot{\mathbf{p}} = -\vec{\nabla}_q H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \vec{\mu}) \quad (\vec{\mu} = \text{const}), \quad (13)$$

а возмущенная система записывается в форме

$$\dot{\mathbf{q}} = \vec{\nabla}_p H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \vec{\mu}) - \varepsilon \mathbf{f}_p(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \vec{\mu}, \varepsilon), \quad \dot{\mathbf{p}} = -\vec{\nabla}_q H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \vec{\mu}) + \varepsilon \mathbf{f}_q(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \vec{\mu}, \varepsilon), \\ \dot{\vec{\mu}} = \varepsilon \vec{\varphi}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \vec{\mu}, \varepsilon). \quad (14)$$

Если периодические решения (13) зависят от $2n$ произвольных постоянных и $\vec{\mu}$, то, применяя к (14) формулы (12), выводим уравнение энергии

$$\dot{E} = \frac{1}{T} \oint (\varepsilon \mathbf{f}_q d\mathbf{q} + \varepsilon \mathbf{f}_p d\mathbf{p}) + \frac{1}{T} \int_0^T (\varepsilon \vec{\varphi}_0 \vec{\nabla}_\mu) H dt. \quad (15)$$

Система (8) и уравнение (9) — частные случаи (14), (15). Физический смысл (15): скорость изменения E равна средней мощности возмущающих сил $\varepsilon \mathbf{f}_q$, $\varepsilon \mathbf{f}_p$ за период, сложенной с мощностью, расходуемой на изменение $\vec{\mu}$. Для частного случая системы (14) с одной степенью свободы уравнение (15) выводилось в ^(3, 4). Независимо от ⁽⁴⁾ уравнение энергии для канонических систем с одной степенью свободы получено в ⁽⁵⁾.

Рассмотрим теперь интеграл действия $I \equiv \oint \mathbf{p} d\mathbf{q}$, взятый по циклам (13). Так как I можно рассматривать как один из интегралов (13), то, применяя формулу (12) к (14), после ряда преобразований выводим уравнение для I :

$$\dot{I} = \oint (\varepsilon \mathbf{f}_q d\mathbf{q} + \varepsilon \mathbf{f}_p d\mathbf{p}) + \int_0^T [\varepsilon \vec{\varphi}_0 - \overline{(\varepsilon \vec{\varphi}_0)}] \vec{\nabla}_\mu H dt. \quad (16)$$

Физический смысл (16): скорость изменения I равна работе возмущающих сил за период, сложенной с виртуальной работой изменения $\vec{\mu}$ со скоростью $\vec{\varphi}_0 - \overline{(\varepsilon \vec{\varphi}_0)}$, являющейся отклонением скорости $\vec{\mu}$ от ее среднего значения. Для частного случая системы (14) с одной степенью свободы уравнение (16) выводилось в ^(3, 4). Некоторые результаты прежних работ ⁽⁶⁾ могут быть получены из (16).

Допустим теперь, что $\vec{\mu}$ изменяется в (14) равномерно, т. е. $\dot{\vec{\mu}} = \vec{\varepsilon} \vec{\varphi} \equiv \text{const}$ и что работа $\oint (\varepsilon \mathbf{f}_q d\mathbf{q} + \varepsilon \mathbf{f}_p d\mathbf{p}) = 0$ на всяком цикле (13). Тогда из (16) следует, что $I = \text{const}$. Интегралы, сохраняющиеся при возмущениях, называются адиабатическими инвариантами, одним из них для (14) при указанных условиях и является I . В физической литературе (например, ^(7, 8)) инвариантность I известна, когда система (14) каноническая, что является более сильным ограничением, так как при этом $\oint (\varepsilon \mathbf{f}_q d\mathbf{q} + \varepsilon \mathbf{f}_p d\mathbf{p}) = 0$ на всяком замкнутом контуре, а не только на циклах (13).

Замечание. $I \equiv \oint \mathbf{p} d\mathbf{q}$ — интегральный инвариант Пуанкаре для невозмущенной системы (13); но отсюда, как показано в ⁽⁷⁾, не следует адиабатическая инвариантность I для возмущенной системы (14), которая требует самостоятельного доказательства. Из (16) следует, что в общем случае I может и не быть адиабатическим инвариантом. В частных случаях I оказывается инвариантом всякий раз, когда правая часть (16) обращается в нуль.

Ряд задач по асимптотике решений систем, сходных с (2), (11), рассмотрен в ^(9–11).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Боголюбов, Д. Н. Зубарев, Укр. матем. журн., 7, № 7 (1955).
- ² И. Г. Малкин, Некоторые задачи теории нелинейных колебаний, 1956.
- ³ В. М. Волосов, ДАН, 121, № 6 (1958). ⁴ В. М. Волосов, ДАН, 121, № 1 (1958).
- ⁵ Г. С. Макаева, ДАН, 121, № 6 (1958). ⁶ В. М. Волосов, ДАН, 106, № 1 (1956); 114, № 6 (1957); 115, № 1 (1957); 117, № 6 (1957).
- ⁷ Ю. А. Крутков, ЖРФХО, в. 1—9 (1921). ⁸ М. Борн, Лекции по атомной механике, 1934.
- ⁹ Л. С. Понтрягин, Е. Ф. Мищенко, Изв. АН СССР, сер. матем., 21, № 5 (1957).
- ¹⁰ Ю. А. Митропольский, Укр. матем. журн., 9, № 3 (1957).
- ¹¹ О. Б. Лыкова, Укр. матем. журн., 9, № 2, 3, 4 (1957).

А. Х. ГЕЛИГ

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ РЕШЕНИЙ ЗАДАЧИ КОШИ И СМЕШАННОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ ГИПЕРБОЛИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 2 VI 1958)

Пусть φ — функция от t, x_1, \dots, x_n . Через $D^p \varphi$ будем обозначать любую обобщенную производную от φ по t, x_1, \dots, x_n порядка p , а индексом (p) — суммирование всех таких производных. В дальнейшем по индексам i, j, s предполагается суммирование от 1 до n . Введем обозначения:

$$\|\varphi\|_{W_2^{(k)}(E_n)}^2 = \sum_{p=0}^k \sum_{(p)} \int_{E_n} |D^p \varphi|^2 dx, \quad E(\varphi) \equiv a_{ij} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^2 + \beta \varphi^2,$$

$$\|\varphi\|_{L_q}^q \equiv \sup \int |\varphi|^q dx,$$

где интегрирование производится по шару единичного радиуса, а \sup берется по всем таким шарам.

1. Рассмотрим задачу Коши для уравнения

$$u_{tt} = a_{ij} u_{x_i x_j} + 2a_{i0} u_{x_i t} + a_i u_{x_i} + (a_0 - \alpha) u_t + (a - \beta) u + f, \quad (1)$$

$$u|_{t=0} = \varphi_0(x_1, \dots, x_n), \quad u_t|_{t=0} = \varphi_1(x_1, \dots, x_n). \quad (2)$$

Коэффициенты и f зависят от t, x_1, \dots, x_n и в теореме 1 вместе с функциями (2) удовлетворяют условиям теоремы существования и единственности обобщенного решения в смысле С. Л. Соболева ⁽¹⁾, а в теореме 2 обладают теми обобщенными производными, которые участвуют в формулировке теоремы. При этом $a_{lm}, D^1 a_{lm}, a_l$ предполагаются непрерывными.

Пусть при $t \geq 0$ выполняется неравенство

$$a_{ij} \xi_i \xi_j \geq \tau \xi_i^2, \quad \tau = \text{const} > 0. \quad (3)$$

Обозначим через M и L максимумы коэффициентов $|a_{lm}|$ и $|a_l|$ $1 \leq m, l \leq n$ в цилиндре $C [0 \leq t \leq T; 0 \leq x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq r^2]$, и пусть при любом $d > 0$ и $T > 0$

$$\int_d^\infty \frac{dr}{L + \sqrt{L^2 + M}} = \infty. \quad (4)$$

Теорема 1. Пусть коэффициенты уравнения (1) удовлетворяют следующим условиям:

$$1) \frac{\partial a_{ij}}{\partial t} \xi_i \xi_j \leq 0 \text{ при } t > 0 \text{ либо } |a_{lm}| \leq A(t) \quad (1 \leq l, m \leq n);$$

$$2) \sup_{-\infty < x_1, \dots, x_n < \infty} \left| a_m - \sum_{l=1}^n \frac{\partial a_{lm}}{\partial x_l} \right| \leq A(t) \quad (0 \leq m \leq n); \quad \int_0^\infty A(t) dt < \infty;$$

3) $\|a\|_{L_q} \leq A_q(t)$, $q = n(n > 2)$, $2 + \gamma(n = 2)$, $2(n = 1)$; γ здесь и в дальнейшем — сколь угодно малое положительное число, а функция $A_q(t)$ ограничена и суммируема от 0 до ∞ ;

$$4) \alpha(t, x_1, \dots, x_n) \geq 0, \quad \beta(x_1, \dots, x_n) \geq \beta_0 = \text{const} > 0.$$

Тогда $\|u\|_{W_2^{(1)}(E_n)} < \varepsilon$ при всех $t > 0$, если

$$\int_{E_n} \left[a_{ij} \Big|_{t=0} \frac{\partial \varphi_0}{\partial x_i} \frac{\partial \varphi_0}{\partial x_j} + \varphi_1^2 + \beta \varphi_0^2 \right] dx + \int_0^\infty \|f\|_{L_2(E_n)} dt < \delta(\varepsilon).$$

Теорема 2. Предположим, что коэффициенты уравнения удовлетворяют при $k > 1$ следующим требованиям:

$$1) \|D^l a_{ml}\|_C, \|D^p a_{ml}\|_{L_{q(p)}} \leq A(t) \quad (1 \leq m \leq n, \quad 0 \leq l \leq n), \quad \text{где } q(p) = \frac{n}{p-1} \left(2 \leq p \leq \left[\frac{n}{2} \right] \right), \quad \frac{2n}{n-1} \left(p = \left[\frac{n}{2} \right] + 1 \right), \quad 2 \left(\left[\frac{n}{2} \right] + 1 < p \leq k-1 \right);$$

$$2) \|a_m\|_C, \|D^p a_m\|_{L_{s(p)}} \leq A(t) \quad (0 \leq m \leq n), \quad \text{где } s(p) = \frac{n}{p} \left(1 \leq p < \left[\frac{n}{2} \right] \right), \quad \frac{2n}{n-1} \left(p = \left[\frac{n}{2} \right] \right), \quad 2 \left(\left[\frac{n}{2} \right] < p \leq k-1 \right);$$

$$3) \|a\|_{L_q} \leq A_q(t); \quad q, A_q(t), A(t) — \text{такие же, как в теореме 1} \\ \|D^p a\|_{L_{\sigma(p)}} \leq A(t), \quad \text{где } \sigma(p) = \frac{n}{p+1} \left(1 \leq p < \left[\frac{n}{2} \right] - 1 \right), \quad \frac{2n}{n-1} \left(p = \left[\frac{n}{2} \right] - 1 \right), \\ 2 \left(\left[\frac{n}{2} \right] - 1 < p \leq k-1 \right);$$

$$4) \alpha = \text{const} \geq 0, \quad \beta = \text{const} > 0.$$

Тогда $\|u\|_{W_2^{(k)}(E_n)} < \varepsilon$ при всех $t > 0$, если

$$\sum_{p=0}^{k-1} \sum_{(p)} \left[\int_{E_n} E(D^p u) \Big|_{t=0} dx + \int_0^\infty \|D^p f\|_{L_2(E_n)} dt \right] < \delta(\varepsilon).$$

Если $\alpha > 0$, то можно доказать при незначительном изменении условий теорем 1 и 2 асимптотическую устойчивость решения $u \equiv 0$. Примеры показывают, что условие 4) в теоремах 1 и 2 улучшить нельзя.

Рассмотрим квазилинейное уравнение

$$u_{tt} = a_{ij} u_{x_i x_j} + 2a_{i0} u_{x_i t} - \alpha u_t - \beta u + f + \bar{f} \quad (5)$$

при начальном условии (2). Здесь a_{ij} , a_{i0} , f и \bar{f} — непрерывные функции от $t, x_1, \dots, x_n, u, u_t, u_{x_1}, \dots, u_{x_n}$, определенные в области $\mathcal{D}_1 = [t \geq 0, -\infty < x_1, \dots, x_n < +\infty] \times \mathcal{D}_2$, $\mathcal{D}_2 = [|u|, |u_t|, |u_{x_1}|, \dots, |u_{x_n}| < \Delta]$ имеющие непрерывные производные по $u, u_t, u_{x_1}, \dots, u_{x_n}$ до некоторого порядка, которые в свою очередь имеют обобщенные частные производные по t, x_1, \dots, x_n . Порядок производных будет указан в теореме 3. Предположим, что $\bar{f}(t, x_1, \dots, x_n, 0, \dots, 0) \equiv 0$. Продифференцируем μ раз a_{ml} по $u, u_t, u_{x_1}, \dots, u_{x_n}$ и ν раз по остальным аргументам и подставим в полученную производную вместо u любую непрерывно дифференцируемую функцию из \mathcal{D}_2 . Полученную таким образом сложную функцию от t, x_1, \dots, x_n будем обозначать через $D_{\mu}^{\nu} a_{ml}$. Пусть a_{ml} после подстановки в них любой функции из \mathcal{D}_2 удовлетворяют при $t \geq 0$ условиям (3) и (4).

Теорема 3. Допустим, что при $\eta = \max([n/2] + 2, 3)$ выполнены следующие неравенства:

$$1) \|D^l a_{ml}\|_C, \|D_1 a_{ml}\|_C, \|D_{\mu}^{\nu} a_{ml}\|_{L_{q(\nu+\mu)}} \leq A_q(t), \quad 2 \leq \nu + \mu \leq \eta, \quad 1 \leq m \leq n, \quad 0 \leq l \leq n;$$

$$2) \|D_1^1 f\|_C, \|D_1 f\|_C, \|D_{\mu+1}^{\nu} f\|_{L_{q(\nu+\mu)}} \leq A_q(t), \quad 2 \leq \nu + \mu \leq \eta;$$

$$3) \|D_1 \bar{f}\|_C, \|D_{\mu}^{\nu} \bar{f}\|_{L_{q(\nu+\mu)}} \leq A_q(t), \quad 2 \leq \nu + \mu \leq \eta, \quad \mu > 0; \quad \|D_1^{\eta+1} \bar{f}\|_{L_2} \|D_1^{\eta} \bar{f}\|_{L_2} \leq \text{const}; \quad \text{здесь } q(p) \text{ такие же, как в условии 1) теоремы 2)} \\ A_q — \text{непрерывные функции } t, \text{ интегрируемые от } 0 \text{ до } \infty;$$

$$4) \alpha = \text{const} \geq 0, \quad \beta = \text{const} > 0.$$

Тогда, если

$$\sum_{p=0}^n \sum_{(p)} \left[\int_{E_n} E(D^p u)|_{t=0} dx + \int_0^\infty \|D^p \bar{f}\|_{L_2(E_n)} dt \right] < \delta(\varepsilon), \quad (6)$$

то существует при всех $t > 0$ классическое решение уравнения (5) $\|u\|_{W_2^{(n+1)}(E_n)}, \|u\|_{C^2} < \varepsilon$.

2. Пусть дана система

$$A^0(t, x) U_t = A^s(t, x) U_{x_s} + B(t, x) U + F(t, x) \quad (7)$$

при начальном условии

$$U(0, x) = \Phi(x). \quad (8)$$

Здесь A^p — эрмитовы матрицы с элементами a_{ml}^p ; B — квадратная матрица с элементами b_{ml} ; U, F и Φ — столбцы с элементами u_m, f_m, φ_m ($0 \leq p \leq n, m \leq N$).

Пусть при $t \geq 0$ выполнено условие

$$(A^0 \Xi, \Xi) \geq \tau_2(\Xi, \Xi), \quad \tau_2 = \text{const} > 0. \quad (9)$$

Обозначим через M максимум $|a_{ml}^p|$ ($1 \leq p \leq n$) в цилиндре Π , и пусть при всех $d > 0, T > 0$

$$\int_d^\infty \frac{dr}{M} = \infty. \quad (10)$$

Предположим, что в любой ограниченной части полупространства $t \geq 0$ $a_{ml}^p \in C^1, b_{ml} \in C, \|D^1 b_{ml}\|_{L_q} \leq \text{const}$ ($q = n$ ($n > 2$), $2 + \gamma$ ($n = 2$), 2 ($n = 1$)), $f_m \in W_2^{(1)}, \varphi_m \in W_2^{(1)}$. Тогда справедлива:

Теорема 4. Предположим, что $A_t^0 - A_{x_s}^s + B + B^* = C + \Gamma$, где C — постоянная неположительная эрмитова матрица, а $|\Gamma(t, x)| \leq A(t)$. Здесь $b_{ml}^* = \bar{b}_{lm}$ и функция $A(t)$ суммируема от 0 до ∞ .

Тогда $\|u_m\|_{L_2(E_n)} < \varepsilon$ ($1 \leq m \leq N$) при всех $t > 0$, если

$$\int_{E_n} (A^0|_{t=0} \Phi, \Phi) dx + \sum_{m=1}^N \int_0^\infty \|f_m\|_{L_2(E_n)} dt < \delta(\varepsilon).$$

Теорема 5. Пусть коэффициенты a_{ml}^p ($0 \leq p \leq n, 1 \leq l, m \leq N$) удовлетворяют условию 1) теоремы 2 при $k > 1$; $B = C + G$, где C — постоянная неположительная эрмитова матрица, а элементы $b_{ml}(t, x)$ матрицы G удовлетворяют условию 2) теоремы 2.

Тогда $\|u_m\|_{W_2^{(k-1)}(E_n)} < \varepsilon$ при $t > 0$, если

$$\sum_{p=0}^{k-1} \sum_{(p)} \left[\int_{E_n} (A^0 D^p U, D^p U)|_{t=0} dx + \int_0^\infty \sum_{m=1}^N \|D^p f_m\|_{L_2(E_n)} dt \right] < \delta(\varepsilon).$$

Рассмотрим при начальном условии (8) систему

$$A^0 U_t = A^s U_{x_s} + B U + F(t, x, U) + \bar{F}(t, x, U), \quad F(t, x, 0) \equiv 0 \quad (11)$$

с вещественными симметрическими матрицами $A^p(t, x, U)$ ($0 \leq p \leq n$) и вещественной постоянной матрицей B , причем в области $\mathcal{D}_3 = [t \geq 0, -\infty < x_1, \dots, x_n < +\infty] \times \mathcal{D}_4$, $\mathcal{D}_4 = [|u_1|, \dots, |u_N| < \Delta]$ выполнены требования (9) и (10).

Теорема 6. Если a_{ml}^0 удовлетворяют условию 1), f_m — условию 2), \bar{f}_m — условию 3) теоремы 3 ($0 \leq p \leq n$, $1 \leq m$, $l \leq N$), $B + B' = C$ ($b'_{ml} = b_{lm}$), где C — неположительная матрица, и

$$\sum_{p=0}^{\eta} \sum_{(p)} \left[\int_{E_n} (A^0 D^p U, D^p U) |_{t=0} dx + \int_0^{\infty} \sum_{m=1}^N \|D^p \bar{f}_m\|_{L_2(E_n)} dt \right] < \delta(\varepsilon),$$

то существует при всех $t > 0$ классическое решение уравнения (11) и $\|u_m\|_{W_2^{(n)}(E_n)}, \|u_m\|_{C^1} < \varepsilon$ ($1 \leq m \leq N$).

3. Пусть в прямоугольном параллелепипеде Q [$0 \leq t \leq T$, $0 \leq x_1, \dots, x_n \leq K$] коэффициенты уравнения

$$u_{tt} = a_{ij} u_{x_i x_j} + 2a_{i0} u_{x_i t} + a_{i0} u_{x_i} + a_0 u_t + (\alpha - \beta) u + f, \quad \beta = \text{const}, \quad (12)$$

и их производные имеют ограниченные нормы, выписанные в условиях 1)–3) теоремы 2, $f \in W_2^{(k-1)}(Q)$ и выполнено неравенство (3). Обозначим через F грань параллелепипеда, лежащую в гиперплоскости $x_n = 0$, через Ω — грань в гиперплоскости $t = 0$, через Γ — пересечение F с Ω . На Ω заданы начальные условия (2), а на F краевое условие

$$u|_{x_n=0} = \phi(t, x_1, \dots, x_{n-1}). \quad (13)$$

Рассмотрим усеченную пирамиду R , лежащую внутри Q и ограниченную гиперплоскостями $t = 0$, $t = T$, $x_n = 0$ и ориентированной пространственно — характеристическим образом поверхностью S , внешняя нормаль к которой составляет с положительным направлением оси t острый угол.

Лемма. Если $\varphi_0 \in W_2^{(k)}(\Omega)$, $\varphi_1 \in W_2^{(k-1)}(\Omega)$, $\phi \in W_2^{(k)}(F)$ и на Γ выполнены условия согласования до $(k-1)$ -го порядка включительно, то в R существует решение уравнения (12) и $\varphi \in W_2^{(k)}(R)$. Производные порядка k имеют предельные значения на сечении Ω_t пирамиды R гиперплоскостями $t = \text{const}$ в том смысле, что существуют последовательности непрерывных функций, сходящиеся к $D^p u$ слабо в $L_2(R)$, которые слабо сходятся и в $L_2(\Omega_t)$.

В этой лемме число требуемых обобщенных производных от φ_0 , φ_1 и порядок условий согласования снижены на единицу по сравнению с результатом О. А. Ладыженской⁽²⁾.

Рассмотрим смешанную задачу (2), (13) для уравнения (12) в области $V = [t \geq 0, x_n \geq 0, -\infty < x_1, \dots, x_{n-1} < +\infty]$. Пусть $\varphi_0 \in W_2^{(k)}(\Omega)$, $\varphi_1 \in W_2^{(k-1)}(\Omega)$, $\phi \in W_2^{(k)}(F)$, $f \in W_2^{(k-1)}(V)$, где $\Omega = [x_n \geq 0, t = 0]$, $F = [x_n = 0, t \geq 0]$ и на $\Gamma[t = 0, x_n = 0]$ выполнены условия согласования до $(k-1)$ -го порядка. Пусть также неравенство (3) выполняется в V . Тогда справедлива

Теорема 7. Если в области V выполнены при $k > 1$ условия 1)–3) теоремы 2 и, кроме того, $|a_{ml}| \leq \text{const}$ ($1 \leq m \leq n$; $0 \leq l \leq n$), $A(t)$, $A_q(t) \leq \text{const}$, а β — положительная постоянная, то $\|u\|_{W_2^{(k)}(E_n)} < \varepsilon$ при всех $t > 0$, если

$$\begin{aligned} & \|u|_{t=0}\|_{W_2^{(k)}(\Omega)}^2 + \sup_{0 \leq t < \infty} \sum_{p=0}^{k-2} \sum_{(p)} \|D^p f\|_{L_2(\Omega)}^2 + \|\phi\|_{W_2^{(k)}(F)}^2 + \\ & + \int_0^{\infty} \sum_{p=0}^{k-1} \sum_{(p)} (\|D^p f\|_{L_2(\Omega)}^2 + \|D^p f\|_{L_2(\Omega)}^2) dt < \delta(\varepsilon). \end{aligned}$$

Ленинградский государственный педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило
28 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. ² О. А. Ладыженская, Смешанная задача для гиперболического уравнения, 1953.

А. А. ДЕЗИН

КОРРЕКТНАЯ ГРАНИЧНАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ НЕКЛАССИЧЕСКИХ ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 3 VII 1958)

Германдер ⁽¹⁾, см. также ⁽²⁾, используя некоторые построения, предложенные М. И. Вишиком ⁽³⁾, показал, что в ограниченной области V для любого дифференциального оператора a с постоянными коэффициентами, определенного первоначально на множестве гладких функций, тождественно равных нулю на границе V , существует так называемое разрешимое расширение (т. е. такое расширение, для которого уравнение $au=f$ имеет единственное решение при любой правой части f из гильбертова пространства функций, суммируемых с квадратом в V). При этом, однако, вопрос об отыскании тех условий (граничных), которые это расширение определяют, остается открытым. В настоящее время достаточно развитой является лишь теория сравнительно небольшого числа граничных задач для уравнений специальных типов, обобщающих классические уравнения математической физики, и вряд ли можно ставить вопрос об общем методе отыскания «хорошей» задачи для произвольного наперед заданного оператора. В свете сказанного автору кажется представляющим интерес накопление фактов и методов, относящихся к выделению корректных граничных задач для «неклассических» операторов. Одна из подобных задач и рассматривается ниже. Используемые методы связаны с идеями, предложенными в работах ⁽⁴⁻⁶⁾.

Рассмотрим ограниченную звездную область Q n -мерного пространства переменных x_1, \dots, x_n , и пусть $V = \{0 \leq x_0 \leq 1\} \times Q$. Будем изучать в V уравнение

$$au \equiv -D_0^2 u + [bu] = f, \quad D_0^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_0^2}, \quad (1)$$

где b — эллиптический (в обобщенном смысле) оператор с постоянными коэффициентами, т. е. дифференциальный оператор вида

$$b \equiv \sum_{|\alpha| \leq m} b_\alpha D^{2\alpha}, \quad D_\rho = \frac{\partial}{\partial x_\rho}, \quad D^\alpha = D_1^{\alpha_1} \dots D_n^{\alpha_n}, \quad |\alpha| = \alpha_1 + \dots + \alpha_n,$$

обладающий определенными свойствами дефинитности, формулируемыми ниже. Все производные понимаются в смысле Соболева—Шварца. Ни предположение о постоянстве коэффициентов, ни предположение об отсутствии несамосопряженной младшей части не являются существенными для используемого метода.

Будем считать определенным в V гильбертово пространство функций, суммируемых квадратом с обычными скалярным произведением и нормой:

$$(u, v) = \int_V uv \, dV, \quad \|u\|_{H_0^1}^2 = (u, u).$$

Будем говорить, что $u \in \dot{C}$, если u — достаточно гладкая функция, тождественно равная нулю на границе V . Мы считаем оператор b таким, что для

$u \in \dot{C}$ выражение

$$(D_0 u, D_0 u) + (b u, u) = (D_0 u, D_0 u) + \sum_{|\alpha| \leq m} (-1)^{|\alpha|} b_\alpha (D^\alpha u, D^\alpha u) \quad (2)$$

может рассматриваться как определяющее скалярный квадрат в некоторой метрике. Замыкание \dot{C} в метрике, порожденной соответствующим скалярным произведением, даст гильбертово пространство W . Будем записывать нормы в W в виде

$$|u, W|^2 = (D_0 u, D_0 u) + (B u, B u),$$

где последний член означает сокращенную запись суммы в правой части (2). B понимается как оператор, сопоставляющий функции u некоторую совокупность ее производных $B u$. Функции из W удовлетворяют на боковой поверхности «цилиндра» V определенной системе однородных «краевых» условий, зависящей от вида оператора b и области Q . Характер этих условий будет определяться соответствующими теоремами вложения. Их явная форма нас не интересует.

Пример. С нашей точки зрения эллиптическим является, например, оператор

$$b \equiv -D_1^2 + D_2^4, \quad (B u, B u) = (D_1 u, D_1 u) + (D_2^2 u, D_2^2 u).$$

При рассмотрении в $Q = [0 \leq x_1 \leq 1] \times [0 \leq x_2 \leq 1]$ соответствующим «краевыми» условиями будут $u|_{x_1=0} = u|_{x_1=1} = u|_{x_2=0} = u|_{x_2=1} = 0$, $D_2 u|_{x_2=0} = D_2 u|_{x_2=1} = 0$.

Отметим, что условия по x_0 , которым удовлетворяют функции из W (т. е. условия $u|_{x_0=0} = u|_{x_0=1} = 0$), явно участвуют в наших рассуждениях. Мы будем пользоваться также тем, что из $D_0^k \omega \in H$ следует возможность рассмотрения $D_0^{k-1} \omega$ на произвольном сечении $x_0 = \text{const}$.

Для произвольной $u \in W$, удовлетворяющей дополнительным условиям

$$D_0^2 \bar{u} \in H, \quad D_0 u|_{x_0=0} = 0, \quad (3)$$

определим оператор au как функционал над W , положив

$$\langle au, v \rangle = (D_0^2 u, D_0 v) + (B u, B v), \quad v \in W. \quad (4)$$

Построим теперь замыкание определенного таким образом оператора a . Рассмотрим над W функционал, определяемый элементом $f \in H$ по правилу $\langle f, v \rangle = (f, v)$, с нормой

$$|f, W^{-1}| = \sup_{v \in W} \frac{|(f, v)|}{|v, W|}. \quad (5)$$

Пополнение H по норме (4) дает пространство W^{-1} , изометрически-изоморфное, как нетрудно проверить, пространству всех линейных функционалов над W и, следовательно, являющееся гильбертовым.

Пусть теперь $u \in W$ такова, что для нее существует такой элемент $f \in W^{-1}$ и такая последовательность u_i функций из W , удовлетворяющих дополнительно условию (S) и условию $D_0 B u_i \in H$ (что для рассмотренного примера значит $D_0 D_1 u_i, D_0 D_2^2 u_i \in H$), что $|u - u_i, W| \rightarrow 0$, $|au_i - f, W^{-1}| \rightarrow 0$ при $i \rightarrow \infty$.

Назовем тогда u S -решением уравнения (1). Соответствующее расширение оператора a назовем S -расширением.

Лемма 1. Для S -решений уравнения (1) справедливо неравенство

$$|u, W| \leq c |f, W^{-1}|. \quad (6)$$

Достаточно установить неравенство (Ф) для функций u_i аппроксимирующей последовательности. Доказательство проводится путем подстановки (3) $v_i = u_i$, а затем

$$v_i = v_{t,i} = \begin{cases} u_i(t, x) (1 - x_0) & t \leq x_0 \leq 1, \\ u_i(x_0, x) - x_0 u_i(t, x), & 0 \leq x_0 \leq t, \end{cases} \quad x = (x_1, \dots, x_n)$$

последующим интегрированием по t .

Следствие 1. S -решение уравнения (1) единственно в W .

Следствие 2. Область изменения S -расширения оператора замкнута в W^{-1} .

Задача дальнейшего — показать, что область изменения S -расширения совпадает со всем W^{-1} , т. е. уравнение (1) имеет S -решение при любой $v \in W^{-1}$. Для этого нам потребуется привлечь к рассмотрению оператор a^* формально сопряженный к оператору a и соответствующее уравнение

$$a^*v \equiv D_0^3 v + bv = g. \quad (1^*)$$

Заменяя условия (S) на условия (S*)

$$D_0^2 v \in H, \quad D_0 v|_{x_0=1} = 0, \quad (S^*)$$

можно определить a^* как функционал над W , положив

$$\langle u, a^*v \rangle = -(D_0 u, D_0^2 v) + (Bu, Bv), \quad (3^*)$$

где $u \in W$; $v \in W$ и удовлетворяет дополнительному уравнению (S*). Для уравнения (1) может быть определено S -решение, для которого будет справедливо неравенство (Ф). Вообще, всякое утверждение, доказанное для оператора a , автоматически влечет справедливость соответствующего утверждения для оператора a^* . Поэтому достаточно ограничиться изучением оператора a .

Определим еще одно расширение оператора a , отличное от S -расширения. Функцию $u \in W$, для которой существует элемент $f \in W^{-1}$ такой, что при любой $v \in W$, удовлетворяющей дополнительно условиям (S*) и условию $Bv \in H$, справедливо равенство

$$\langle u, a^*v \rangle = \langle f, v \rangle,$$

назовем V -решением уравнения (1), а соответствующее расширение оператора a — V -расширением.

Лемма 2. Элемент из W , ортогональный области изменения расширения оператора a^* , является V -решением уравнения

$$au = 0. \quad (5)$$

Утверждение следует непосредственно из определений.

Лемма 3. V -решение уравнения (5) единственно и равно нулю.

Для доказательства в (3) подставляется функция v , определяемая условиями $D_0^3 v = u$; $v|_{x_0=0} = v|_{x_0=1} = D_0 v|_{x_0=1} = 0$.

Как отмечалось выше, справедливость лемм 2 и 3 влечет справедливость лемм 2* и 3*.

Лемма 2*. Элемент из W , ортогональный области изменения S -расширения оператора a , является V -решением уравнения

$$a^*v = 0. \quad (5^*)$$

Лемма 3*. V -решение уравнения (4*) единственно и равно нулю.

Отсюда получаем:

Следствие 3. Область изменения S -расширения оператора a заполняет всё пространство W^{-1} .

Поскольку всякое S -решение является одновременно V -решением, а последнее, в силу леммы 3, единственно, имеет место:

Следствие 4. При любой $f \in W^{-1}$ S -решение и V -решение совпадают.

Назовем S -решение обобщенным решением уравнения (1).

Теорема. Обобщенное решение уравнения (1) (или (1*)) при любой $f \in W^{-1}$ ($g \in W^{-1}$) существует, единственно и принадлежит W .

Непрерывная зависимость построенного решения от правой части следует непосредственно из (Ф).

Замечание. Из совпадения V -решения и S -решения следует, что всякая функция $u \in W$ и удовлетворяющая дополнительно условию (S), принадлежит области определения S -расширения оператора a .

Заключительное замечание. Существенным, на наш взгляд, отличием приведенных (а также использовавшихся в (6)) построений от построений в (4, 5, 7) является использование замыкания оператора в пространстве обобщенных функций W^{-1} . Обычно замыкание строилось в H и лишь при исследовании ортогонального дополнения к области изменения построенного расширения (или «слабых решений» сопряженного однородного уравнения) привлекались иные пространства (5). Используемая схема позволяет максимально сблизить «слабое» (V) и «сильное» (S) решения, облегчая получение теорем существования и единственности.

Вопрос о свойствах построенного решения мы оставляем в стороне.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Пос-упило
21 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Hörmander, Acta Math., 94, № 3—4 (1955). ² А. А. Дезин, ДАН, 111, № 1 (1956). ³ М. И. Вишик, Тр. Моск. матем. общ., 1, 187 (1952). ⁴ Р. L. a Comm. Pure and Appl. Math., 8, 615 (1955). ⁵ Л. Гординг, Математика (перевод ИЛ, 2 (1), 81 (1958)). ⁶ А. А. Дезин, ДАН, 119, № 3 (1958). ⁷ K. Friedrichs, Comm. Pure and Appl. Math., 7, 345 (1954).

В. А. ЗАЛГАЛЛЕР

ИЗОМЕТРИЧНОЕ ВЛОЖЕНИЕ ПОЛИЭДРОВ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 7 VII 1958)

1. Пусть P^n — n -мерный полиэдр, составленный из симплексов пространства R^n постоянной кривизны. Если полиэдр P^n , состоящий из симплексов s^k различной размерности $k = 0, \dots, n$ подразделен на симплексы \bar{s}^k и каждый симплекс s^k полученного полиэдра \bar{P}^n вложен в R^n (возможно, с налеганиями этих симплексов друг на друга), причем так, что подлежащие склеиванию в составе \bar{P}^n точки этих симплексов совпадают по положению в R^n , то склеивание этих точек можно считать выполненным, и мы говорим, что полиэдр P^n изометрически вложен в R^n (возможно, с самопересечениями и налеганиями). Простой пример такого вложения дает сложенный в несколько раз и положенный на плоскость бумажный многоугольник.

Теорема. При $n = 1, 2, 3, 4$ всякий полиэдр P^n , составленный из симплексов пространства R^n постоянной кривизны, может быть изометрически вложен в R^n , если допускать самопересечения и налегания.

2. Поясним сначала предлагаемую конструкцию на примере вложения развертки P^2 замкнутой многогранной поверхности в плоскость E^2 .

Отметим на поверхности P^2 точки A , являющиеся вершинами развертки. Разобьем P^2 на «области Вороного», включая в каждую область $U(A)$ те точки поверхности, которые по расстоянию на P^2 удалены от A не больше, чем от любой другой из отмеченных точек. Области $\bar{U}(A)$ будут иметь вид геодезических многоугольников, каждый с одной точкой A внутри. Помимо точек, общих с другими областями, отнесем к границе $\bar{U}(A)$ те точки этой области, которые можно соединить с A на P^2 более чем одной кратчайшей. Это точки, в которых область $U(A)$ «граничит сама с собой». После этого каждая область $\bar{U}(A)$ может быть разбита на лежащие на поверхности треугольники T с вершинами A и основаниями на границе $U(A)$, причем так, что смежные треугольники T с вершиной в A будут прилегать по целым боковым сторонам и, кроме того, все треугольники T из всех областей разобьются на пары треугольников с общими основаниями. Прилежающие по общему основанию треугольники $T'T''$ будут изометричны равным плоским треугольникам.

Перетриангулируем P^2 на указанные треугольники T . Каждую пару треугольников T', T'' с общим основанием выделим из состава P^2 , разогнем на плоскость и перегнем относительно их общего основания. Получится дважды покрытый плоский треугольник. Мы его перегнем еще один раз относительно биссектрисы угла при той вершине, в которую попали исходные точки A . При этом исходные боковые стороны треугольников T', T'' будут идти из общей точки A вдоль одного и того же луча. На плоскости E^2 выберем точку O и выходящий из нее луч l . Все полученные выше фигуры наложим на E^2 , помещая точки A в O и направляя боковые стороны треугольников T вдоль l . При таком вложении все склеивания границ T можно выполнить, и P^2 оказывается изометрически вложенным в E^2 .

Сделанное построение относится к любым разверткам, задающим метризованное двумерное многообразие с многогранной метрикой.

3. Перейдем к формулированной выше теореме. Доказательство будем вести индукцией по n , однако при каждом следующем n нам потребуется несколько иная конструкция вспомогательной системы точек $\{A\}$.

Пусть теорема верна для каждого R^{n-1} при любом P^{n-1} . Рассмотрим произвольные R^n и P^n . Для простоты будем считать, что: 1) полиэдр P^n связный; 2) в P^n нет симплексов s^k ($k < n$), не являющихся гранями симплексов s^n из P^n ; 3) по каждому симплексу s^{n-1} в P^n склеивается не менее двух симплексов s^n . Условия 1) и 2) можно обеспечить подклеиванием дополнительных симплексов, условие 3) — подклеиванием по свободным s^{n-1} второго экземпляра P^n . После вложения в R^n добавленные симплексы можно будет опустить.

В силу 1) полиэдр P^n будет метрическим пространством: достаточно под расстоянием между его точками понимать нижнюю грань длин ломаных, соединяющих в P^n эти точки.

Отметим в P^n конечную систему точек $\{A\}$, включая в нее все вершины s^0 и еще некоторое множество точек, лежащих на гранях симплексов s^k ($k \leq n-2$). После выбора системы точек $\{A\}$ метрическое пространство P^n разбивается на «области Вороного» следующим образом. К каждой выбранной точке A прилежит конечное число симплексов s^n . В каждом таком симплексе проведем из точки A во всех внутренних для симплекса s^n направлениях лучи, причем каждый луч продолжаем как геодезическую в пространстве P^n до тех пор, пока его точки остаются более близкими от данной точки A , чем от любой другой точки системы $\{A\}$, и пока эта линия остается единственной кратчайшей, соединяющей ее точки с A . Если проводимая геодезическая достигает грани s^k ($0 < k \leq n-1$), то она может разветвляться, продолжаясь в прилегающих по s^k симплексах s^n во внутренних для этих симплексов направлениях. Эти выходящие из A открытые геодезические лучи заполнят множество точек, которое назовем областью Вороного $U(A)$ точки A . Замыкания таких областей $\bar{U}(A)$ заполняют все P^n .

Сделаем теперь допущение, что конечную систему точек $\{A\}$ удалось выбрать таким образом, что ни одна из областей $U(A)$ не пересекает симплексов s^k ($k \leq n-2$). Тогда области $\bar{U}(A)$ будут прилегать по граням, представляющим собой многогранники. Действительно, в этом случае вдоль каждого проводившегося луча существует n -мерная окрестность, изометричная области в R^n ; поэтому граница прилегания областей $U(A)$, в которую упирается этот луч, локально оказывается $(n-1)$ -мерной плоскостью в R^n .

Если некоторый луч проходит через грань s^{n-1} и продолжается за нее, разветвляясь в нескольких симплексах s^n , прилегающих по s^{n-1} , то начальный участок такого луча мы будем рассматривать в соответствующем числе экземпляров. (Позже эти экземпляры вновь будут отождествлены.) При сделанном допущении о системе $\{A\}$ каждую из областей $\bar{U}(A)$ можно разбить на конечное число лежащих в P^n фигур, изометричных n -мерным пирамидам в R^n . Эти пирамиды будут иметь вершины в точках A , а их основаниями будут $(n-1)$ -мерные многогранники, по которым прилегают области $U(A)$. Некоторые из пирамид с вершинами в A могут заполняться совпадающими на начальных участках геодезическими лучами. В этом случае и пирамиды в целом совпадают вблизи A вплоть до некоторой грани s^{n-1} , а, затем за этой гранью, продолжают в различных s^n . Мы пока рассматриваем эти пирамиды как различные.

Все прилегающие по одному общему основанию пирамиды будут изометричны равным пирамидам в R^n (у них равны основания и одинаковы рас-

стояния от вершин до соответствующих точек основания). В силу свойства 3) по каждому основанию будут соприкасаться не менее двух пирамид.

Разобьем P^n на указанные пирамиды. Каждую группу пирамид с общим основанием выделим из состава P^n и рассмотрим как различные экземпляры одной и той же пирамиды в R^n , но экземпляры с отождествленными основаниями. Каждую из таких «многослойных» пирамид можно расположить вершиной в центре сферы R^{n-1} в R^n , считая радиус этой сферы столь малым, что основания всех пирамид лежат вне R^{n-1} . Каждая пирамида разрежет на сфере R^{n-1} многократно покрытый сферический многоугольник точнее многогранник в R^{n-1} . Временно отождествим экземпляры этого многогранника. Кроме того на полученные многогранники в R^{n-1} перенесем необходимый закон склеивания боковых граней пирамид в составе P^n . Мы получим полиэдр P^{n-1} , составленный из многогранников сферического пространства R^{n-1} .

По индуктивному предположению полиэдр P^{n-1} удаётся изометрически вложить в R^{n-1} . Соответствующее этому вложению размещение пирамид с вершинами в центре сферы R^{n-1} позволяет выполнить все необходимые в составе P^n склеивания этих пирамид, включая не только склеивания по прилегающим граням, но и отождествление в нужных случаях прилегающих к вершине областей некоторых пирамид. Тем самым P^n окажется изометрически вложенным в R^n *.

4. Нам осталось доказать теорему при $n = 1$ и для последующих n показать конструкцию системы $\{A\}$. При $n = 1$ достаточно каждый симплекс s^1 отложить в R^1 в сложенном пополам виде, помещая начало и конец s^1 в одной точке O . Поскольку все s^0 будут в O , необходимые склеивания можно выполнить, и P^1 будет вложен в R^1 . При $n = 2$ в качестве $\{A\}$ достаточно взять набор вершин s^0 .

5. Пусть $n = 3$ и $2l$ — наименьшее из расстояний в P^3 между не имеющими общих точек всевозможными симплексами из P^3 . На каждом отметим две точки A_1 на одинаковых расстояниях $\varepsilon_1 < l$ от концов симплекса s^1 . Эти точки разобьют все s^1 на концевые участки s_1^1 и средние участки s_2^1 . На каждом s_2^1 отметим ε_2 -сеть точек A_2 . В систему $\{A\}$ включим все точки s^0 , A_1 , A_2 . При соответствующем выборе $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > 0$ все области $V(A)$ не будут пересекать симплексов s^1 . Действительно, малость ε_2 обеспечивает, что ни одна точка на s_2^1 не сможет оказаться ближе от какой-либо точки системы $\{A\}$, чем от тех точек этой системы, которые образуют ε_2 -сеть на s_2^1 . Допустим, что точка $X \in s_1^1$ окажется ближе к некоторой точке \tilde{A} , чем к концам s_1^1 . Тогда по малости ε_1 точка \tilde{A} лежит на симплексе \tilde{s}^1 , имеющем общий конец s^0 с s_1^1 . Но тогда или \tilde{A} есть лежащая вблизи s^0 точка \tilde{A}_1 , или \tilde{A}_1 еще ближе к X , чем \tilde{A} . Но ввиду расположения конца A_1 отрезка s_1^1 и точки \tilde{A}_1 на одинаковом расстоянии от s^0 точка X не может быть ближе к \tilde{A} , чем к A_1 .

Теорема доказана для $n = 1, 2, 3$. Мы не будем приводить несколько более сложной конструкции системы $\{A\}$, которая доказывает теорему для $n = 4$. Конструкцией системы $\{A\}$ для любого n мы пока не располагаем.

Ленинградское отделение
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
2 VII 1958

* Даже в случае, когда R^n евклидово, а P^n — многообразие, наше построение приводит к сферическому R^{n-1} и общему полиэдру P^{n-1} . Поэтому теорема формулировалась сразу для общих полиэдров и пространств постоянной кривизны.

Е. М. ЛАНДИС

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ЧИСЛОМ ПЕРЕМЕН ЗНАКА РЕШЕНИЯ ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ И РОСТОМ РЕШЕНИЯ

[(Представлено академиком И. Г. Петровским 8 VII 1958)]

Пусть имеется линейное эллиптическое уравнение второго порядка

$$Lu \equiv \sum_{i,k=1}^n a_{ik}(x_1, \dots, x_n) \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_k} + \sum_{i=1}^n b_i(x_1, \dots, x_n) \frac{\partial u}{\partial x_i} + c(x_1, \dots, x_n)u = 0, \quad (1)$$

определенное в шаровом слое $D = \{r_1 < |x| < r_2\}$, где $x = (x_1, \dots, x_n)$. Пусть $c(x) \leq 0$. Пусть, далее, коэффициенты a_{ik} , $i, k = 1, \dots, n$, уравнения (1) дважды непрерывно дифференцируемы в D и коэффициенты b_i , $i = 1, \dots, n$, непрерывно дифференцируемы в D . Пусть в D выполнены неравенства

$$|a_{ik}|, |\partial a_{ik} / \partial x_j|, |\partial^2 a_{ik} / \partial x_j \partial x_l|, |b_i|, |\partial b_i / \partial x_j|, |c| < M; \quad (2)$$

$$i, j, k, l = 1, \dots, n.$$

Пусть в D выполнено условие равномерной эллиптичности

$$\sum_{i,k=1}^n a_{ik} \xi_i \xi_k / \sum_{i=1}^n \xi_i^2 > a > 0. \quad (3)$$

Пусть $u(x)$ — решение уравнения (1) в D , непрерывное в \bar{D} . Обозначим через D^+ и D^- соответственно множества точек $x \in D$, в которых $u(x) > 0$ и $u(x) < 0$. Назовем компоненту множества D^+ или D^- существенной, если она имеет предельные точки как на внутренней, так и на внешней сферах, ограничивающих шаровой слой D . Общее число всех существенных компонент множеств D^+ и D^- назовем числом перемен знака функции $u(x)$ на шаровом слое D .

Теорема 1. Существует константа C , зависящая от константы M неравенств (2) и константы a неравенства (3), такая, что для всякого решения $u(x)$ уравнения (1) на шаровом слое $D = \{r_1 < |x| < r_2\}$, где $r_2 < 1$, непрерывного на \bar{D} и имеющего N перемен знака, имеет место на крайней мере одно из следующих двух неравенств:

$$\max_{|x|=r_2} |u(x)| / \max_{|x|=V_{r_1 r_2}} |u(x)| > \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{\frac{1}{N^{n-1}}} / C$$

или

$$\max_{|x|=r_1} |u(x)| / \max_{|x|=V_{r_1 r_2}} |u(x)| > \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{\frac{1}{N^{n-1}}} / C.$$

Доказательство этой теоремы опирается на следующие леммы.

Лемма 1. Пусть $K \subset D$ — шар с центром в точке O . Пусть $G \subset K$ — область, содержащая точку O и имеющая предельные точки на границе шара K . Существует константа C_1 , зависящая от констант

ты M неравенств (2) и от константы a неравенства (3), такая, что
 коль скоро для области G выполняется неравенство

$$\mu_n G < \mu_n K / C_1 \quad (4)$$

(через $\mu_k E$ мы будем обозначать k -мерную меру множества E), и $u(x)$ — решение уравнения (1), определенное в G и обращающееся в нуль на той части границы G , которая расположена строго внутри K , то

$$\sup_{x \in G} u(x) \geq 2u(0).$$

Доказательство. Не ограничивая общности, можно считать, что $u(x) > 0$ при $x \in G$. Пусть R — радиус шара K . Для всякого r , $0 < r < R$, обозначим через K_r шар радиуса r , имеющий центр в точке O , и через S_r — поверхность шара K_r . Положим $G_r = G \cap K_r$ и $\Gamma_r = G \cap S_r$. Из неравенства (4) следует, что найдется такое r_0 , $0 < r_0 < R$, что

$$\mu_{n-1} \Gamma_{r_0} < \mu_{n-1} S_{r_0} / C_1. \quad (5)$$

По теореме Сэррина ⁽¹⁾ существует функция $K(x, x')$, $x \in K_{r_0}$, $x' \in S_{r_0}$, такая, что для любой непрерывной функции $\varphi(x')$, определенной на S_{r_0} , функция $v(x')$, определяемая равенством

$$v(x) = \int_{S_{r_0}} \frac{K(x, x') \varphi(x')}{\mu_{n-1} S_{r_0}} ds, \quad (6)$$

обладает свойствами: 1) $Lv \leq 0$ и 2) $v|_{S_{r_0}} = \varphi$. При этом

$$0 < K(0, x') < C^*, \quad (7)$$

где C^* — константа, зависящая от констант M и a неравенств (2) и (3). Положим $C_1 = 2C^*$. Положим, далее: $\varphi(x') = u(x')$ при $x' \in \Gamma_{r_0}$; $\varphi(x') = 0$ при $x' \in S_{r_0} \setminus \Gamma_{r_0}$. Так как на границе G_{r_0} имеем неравенство $u(x) \leq v(x)$, то, в силу свойства 1) функции v , получаем $u(x) \leq v(x)$ в G_{r_0} . Из (5), (6) и (7) находим $v(0) < \sup_{x' \in S_{r_0}} \varphi(x') \frac{C^*}{C_1}$, и, следовательно, $v(0) < \sup_{x \in S_{r_0}} \varphi(x')/2$,

откуда $u(0) < \sup_{x \in G} u(x)/2$, что и требовалось доказать.

Лемма 2. Пусть P — цилиндр $\sum_{k=2}^n x_k^2 < h^2 < 1$. Пусть Γ_1 и Γ_2 — $(n-1)$ -мерные многообразия, лежащие внутри цилиндра P , с краем на границе P , каждое из которых отделяет в цилиндре P точки с достаточно большими по модулю отрицательными координатами x_1 . Пусть G — часть P , лежащая между Γ_1 и Γ_2 . Пусть в G определено уравнение (1), удовлетворяющее в G условиям (2) и (3). Пусть $u(x)$ — решение уравнения, определенное в G и непрерывно дифференцируемое в \bar{G} . Пусть функция $u(x)$ удовлетворяет условиям: 1) $u|_{\Gamma_1} = u_0 > 0$; 2) $u|_{\Gamma_2} = 0$; 3) $du/dn|_{\Gamma_2} \leq 0$, где d/dn — дифференцирование по внутренней нормали, и 4) $u(x) \geq -u_0$ при $x \in G$. Обозначим через G_1 совокупность точек $x \in G$, для которых $u_0/2 < u(x) < u_0$.

Тогда $\mu_n G_1 > h^n / C_2$, где C_2 — константа, зависящая от константы M неравенств (2) и от константы a неравенства (3).

Мы здесь наметим путь доказательства этой леммы. Положим $h^n / \mu_n G_1 = C_2^*$. Обозначим через E_t совокупность точек $x \in G$, для которых $u(x) = t$, и

через E_t^* — пересечение E_t с цилиндром $\sum_{k=2}^n x_k^2 < \frac{h^2}{4}$. Найдется такое u^* ,

$u_0/2 < u^* < u_0$, что: а) множество уровня E_{u^*} не содержит точек x , где

$\text{grad } u(x) = 0$, и, следовательно, состоит из гладких $(n-1)$ -мерных многообразий; б) выполняется неравенство

$$\int_{E_{u^*}} \left| \frac{\partial u}{\partial n} \right| d\sigma > \frac{C_2^* u_0 h^{n-2}}{L_1}, \quad (8)$$

где L_1 — абсолютная константа.

Обозначим через G_{u^*} совокупность точек $x \in G$, для которых $u(x) < u^*$. Найдется такое h^* , $h/2 < h^* < h$, что, если обозначить через S_{h^*} множество

точек $x \in G_{u^*}$, для которых $\sum_{k=2}^n x_k^2 = h^{*2}$, то имеет место неравенство

$$\int_{S_{h^*}} \left| \frac{\partial u}{\partial n} \right| d\sigma < L_2 u_0 h^{n-2}, \quad (9)$$

где L_2 — абсолютная константа. По условию 3), наложенному на решение $u(x)$, мы имеем

$$\int_{\Gamma_2} \frac{\partial u}{\partial n} d\sigma < 0. \quad (10)$$

Рассмотрим равенство $\int_{G_{h^*}} Lu \, d\omega = 0$ и применим к его левой части формулу Грина. Из неравенств (8), (9), (10), (2), (3) и условия 4), принимая во внимание, что $\left. \frac{\partial u}{\partial n} \right|_{E_{u^*}} < 0$ (нормаль здесь внутренняя по отношению к G_{u^*}), получаем $(aC_2^*/L_1 - Mn^2L_2)h^{n-2}u_0 \leq L_3h^{n-1}u_0 + L_4h^nu_0$, где L_3 и L_4 — абсолютные константы, и так как $0 < h < 1$, то мы и приходим к требуемой оценке C_2^* через M и a .

С помощью лемм 1 и 2 доказывается:

Лемма 3. Пусть в сферическом слое $D = \{h/4 < |x| < h\}$, $0 < h < 1$, определено решение $u(x)$ уравнения (1), непрерывное на \bar{D} . Пусть $u(x)$ имеет N перемен знака на D . Пусть g_1, g_2, \dots, g_N — существенные компоненты множеств D^+ и D^- . Положим

$$m' = \max_{|x|=h/4} |u(x)|, \quad m'' = \max_{|x|=h/2} |u(x)|, \quad m''' = \max_{|x|=h} |u(x)|, \\ m'_i = \max_{|x|=h/4, x \in \bar{g}_i} |u(x)|, \quad m''_i = \max_{|x|=h/2, x \in \bar{g}_i} |u(x)|, \quad m'''_i = \max_{|x|=h, x \in \bar{g}_i} |u(x)|.$$

Существует константа C_3 , зависящая от константы M неравенств (2) и от константы a неравенства (3), такая, что из того, что

$$m'''/m'' \leq 2^{N^{\frac{1}{n-1}}/C_3}, \quad m'/m'' \leq 2^{N^{\frac{1}{n-1}}/C_3} \quad (11)$$

следует, что

$$\min_i m''_i > 2^{N^{\frac{1}{n-1}}/2^{\frac{3n+1}{n-1}+2}} c_1^{\frac{1}{n-1}} m'', \quad (12)$$

где C_1 — константа леммы 1.

Из лемм 1 и 3 вытекает

Лемма 4. В обозначениях предыдущей леммы имеет место следующее утверждение: существует константа C_4 , зависящая от константы M неравенств (2) и от константы a неравенства (3), такая, что

$$m'''/m'' > 2^{N^{\frac{1}{n-1}}/C_4} \text{ или } m'/m'' > 2^{N^{\frac{1}{n-1}}/C_4}.$$

Доказательство. Пусть выполнены неравенства (11) и, следовательно, по лемме 3, выполнено неравенство (12). Мы имеем очевидное неравенство $\sum_{i=1}^N \mu_n g_i < \omega_n h^n$, где ω_n — объем единичного n -мерного шара, и, следовательно, найдется такое i_0 , что

$$\mu_n g_{i_0} < \omega_n h^n / N. \quad (13)$$

Пусть $N_1 = \left[N^{\frac{1}{n-1}} / 2^{\frac{3n+1}{n-1}} C_1^{\frac{1}{n-1}} \right]$. Пусть N столь велико, что $N_1 > 3$ (случай, когда $N_1 \leq 3$, разбирается отдельно; в этом случае утверждение леммы получается с помощью рассуждения, аналогичного доказательству леммы 1). Положим $t'_i = h/2 - h(i - 1/2)/4N_1$, $i = 1, \dots, N$; $t''_i = h/2 + h(i - 1/2)/2N_1$, $i = 1, 2, \dots, N$; $m'_{k, i_0} = \max_{|x|=t'_k, x \in g_{i_0}} |u(x)|$ и $m''_{k, i_0} = \max_{|x|=t''_k, x \in g_{i_0}} |u(x)|$. Пусть эти максимумы достигаются в точках P'_{k, i_0} и P''_{k, i_0} . В силу принципа максимума имеет место по крайней мере одно из двух: $m'_{k, i_0} \leq m'_{k+1, i_0}$, $k = 1, 2, \dots, N-1$, либо $m''_{k, i_0} \leq m''_{k+1, i_0}$, $k = 1, 2, \dots, N-1$. Пусть, для определенности, имеет место первый случай (второй случай аналогичен). Обозначим через K'_{k, i_0} шар с центром в точке P'_{k, i_0} и с радиусом, равным $h/8N_1$, и через g'_{k, i_0} — компоненту пересечения g_{i_0} с этим шаром, содержащую точку P'_{k, i_0} . Рассмотрим те k ($k = 1, 2, \dots, N_1$), для которых $\mu_n g'_{k, i_0} < \omega_n h^n / C_1 2^{3n} N_1^n$. Число таких k не превосходит $N_1/2$, так как в противном случае мы имели бы

$$\mu_n g_{i_0} \geq \sum_{k=1}^{N_1} \mu_n g_{k, i_0} > \frac{N_1}{2} \cdot \omega_n \frac{h^n}{C_1 2^{3n} N_1^n} \geq \omega_n \frac{h^n}{N},$$

что противоречит (13). Следовательно, имеется по крайней мере $N_1/2 - 1 \geq N^{\frac{1}{n-1}} / 2^{\frac{3n+1}{n-1}} C_1^{\frac{1}{n-1}}$ различных k , для которых $\mu_n g'_{k, i_0} \geq \omega_n h^n / C_1 2^{3n} N_1^n$, т. е. таких, что к g'_{k, i_0} применима лемма 1. Отсюда получаем

$$\begin{aligned} m' &\geq m_{N_1, i_0} \geq 2^{\frac{1}{N^{n-1}}} / 2^{\frac{3n+1}{n-1} + 1} C_1^{\frac{1}{n-1} + 1} m_{1, i_0} > \\ &> 2^{\frac{1}{N^{n-1}}} / 2^{\frac{3n+1}{n-1} + 1} C_1^{\frac{1}{n-1}} 2^{-N^{\frac{1}{n-1}}} / 2^{\frac{3n+1}{n-1} + 2} C_1^{\frac{1}{n-1}} m'' = 2^{\frac{1}{N^{n-1}}} / 2^{\frac{3n+1}{n-1} + 2} C_1^{\frac{1}{n-1}} m''. \end{aligned}$$

Положив $C_4 = \max(C_3, C_1^{\frac{1}{n-1}} 2^{\frac{3n+1}{n-1} + 2})$, мы получаем нужную нам константу.

Теорема 1 легко получается из леммы 4, если разделить шаровой слой $D = \{r_1 < |x| < r_2\}$ на $[\log_4(r_2/r_1)]$ шаровых слоев с отношением радиусов, равным 4.

Поступило
4 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. Serrin, J. Analyse Math., 4, № 2, 292 (1955—1956).

Б. С. МИТЯГИН

О ВТОРОЙ СМЕШАННОЙ ПРОИЗВОДНОЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 1 VII 1958)

Пусть E — некоторое банахово пространство функций на \mathbb{R}^2 двумерном торе $*$, причем $** D_\infty$ плотно в E , и пусть о непрерывной функции $f(t, s)$ известно, что $\partial^2 f / \partial t^2$ и $\partial^2 f / \partial s^2$ принадлежат к E . Можно ли утверждать, что $\partial^2 f / \partial t \partial s$ тоже принадлежит к E ?

С. Н. Бернштейн показал ⁽¹⁾, что когда E есть L^2 или $*** W$, ответ утвердителен. Для случая $E = C$ вопрос не рассматривался. В настоящей заметке показано, что в этом случае ответ отрицателен.

Для доказательства приводится пример функции $F(t, s)$ такой, что $\partial^2 F / \partial t^2$ и $\partial^2 F / \partial s^2 \in C$, но $\partial^2 F / \partial t \partial s \notin C$. При построении примера существенно используется следующая теорема:

Теорема Петрини ⁽²⁾. Пусть $\mu(\xi, \eta)$ — непрерывная функция; $H(t, s) = \int_{C^{2a}} \mu \log \frac{1}{r} d\xi d\eta$ (C^a — круг радиуса a , $4a < 1$, с центром в точке $(0; 0)$; $r = \sqrt{(\xi - t)^2 + (\eta - s)^2}$)****.

Тогда внутри C^{2a} $H(t, s)$ непрерывно дифференцируема. Для существования в точке (t, s) производной $\partial^2 H / \partial l_1 \partial l_2$ (l_1, l_2 — направления, образующие с направлением t соответственно углы ψ_1, ψ_2) необходимо и достаточно, чтобы существовал предел

$$K_{l_1 l_2}(t, s) = \lim_{h \rightarrow 0} K_{l_1 l_2}^h(t, s); \quad K_{l_1 l_2}^h(t, s) = \int_{C^{2a} \setminus C_{ts}^h} \cos(2\psi - \psi_1 - \psi_2) \mu \frac{dv dr}{r} \quad (1)$$

(C_{ts}^h — круг радиуса h с центром в точке (t, s) ; r, ψ — полярные координаты с полюсом (t, s)); при этом

$$\frac{\partial^2 H(t, s)}{\partial l_1 \partial l_2} = K_{l_1 l_2}(t, s) - \pi \mu(t, s) \cos(\widehat{l_1, l_2}). \quad (2)$$

Лемма. Пусть $\mu = \frac{\cos 2\varphi}{\log(1/\rho)}$ (ρ, φ — полярные координаты с полюсом $(0, 0)$).

Тогда $H(t, s) = \int_{C^{2a}} \mu \log \frac{1}{r} d\xi d\eta$ имеет при $\rho \leq a$ непрерывные ΔH и $\partial^2 H / \partial t \partial s$, но $\partial^2 H / \partial t^2$ и $\partial^2 H / \partial s^2$ в точке $(0, 0)$ не существуют.

* Для простоты рассматриваются двоякопериодические функции.

** D_∞ — пространство всех бесконечно дифференцируемых функций.

*** W — пространство функций с абсолютно сходящимся рядом Фурье $f(t, s) =$

$$= \sum_{m, n=-\infty}^{\infty} a_{mn} e^{i(mt+ns)} \text{ и нормой } \|f\|_W = \sum_{m, n=-\infty}^{\infty} |a_{mn}|.$$

**** На торе естественным образом введена метрика; при этом расстояния, меньшие единицы, определяются однозначно.

Доказательство. $\Delta H = -2\pi\mu$, и потому непрерывна. $\partial^2 H / \partial t^2$ как и $\partial^2 H / \partial s^2$) не существует в точке $(0, 0)$, так как не выполнено условие теоремы Петрини:

$$\int_0^{2\pi} \cos 2\nu d\nu \int_h^{2a} \frac{r \cos 2\nu}{\log(1/r)} \frac{dr}{r} \rightarrow \infty \quad \text{при } h \rightarrow 0.$$

$\partial^2 H / \partial t \partial s$ при $(t, s) \neq (0, 0)$ существует и непрерывна, так как μ непрерывно дифференцируема всюду, кроме точки $(0, 0)$; в точке $(0, 0)$

$K_{ts}^h = - \int_0^{2\pi} \sin 2\nu d\nu \int_h^{2a} \frac{\cos 2\nu}{\log(1/r)} \frac{dr}{r} = 0$ при всех h , так что $\partial^2 H / \partial t \partial s$ в точке $(0, 0)$ существует и равна нулю. Непрерывность $\partial^2 H / \partial t \partial s$ в точке $(0, 0)$ проверяется непосредственно. Для этого, в силу теоремы Петрини, достаточно показать, что $K_{ts}(\varepsilon, \varphi_0) \rightarrow 0$ при $\varepsilon \rightarrow 0$ равномерно по φ_0 . Исследуем

$$-K_{ts}(\varepsilon, \varphi_0) = \lim_{h \rightarrow 0} \int_0^{2\pi} \int_0^{2a} \sin 2\nu \frac{r \cos 2\varphi}{\log(1/\rho)} \frac{\rho d\rho d\varphi}{r^2},$$

где $\rho \cos \varphi = r \cos \nu + \varepsilon \cos \varphi_0$, $\rho \sin \varphi = r \sin \nu + \varepsilon \sin \varphi_0$, и знак ' означает, что на лучах, пересекающих круг $C_{\varepsilon\varphi_0}^h$, интегрирование по интервалу, общему с этим кругом, не ведется.

Интегрируем по ρ по частям, положим для этого

$$\frac{\sin 2\nu}{r^2} d\rho = d_\rho \nu, \quad \frac{\cos 2\varphi}{\log(1/\rho)} \rho = u.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{r \sin(\varphi - \varphi_0) - \rho \sin 2\varphi}{\rho^2 - 2\varepsilon \rho \cos(\varphi - \varphi_0) + \varepsilon^2}; \\ -K_{ts}^h(\varepsilon, \varphi_0) &= \int_0^{2\pi} \left\{ uv \Big|_0^{\rho_h(\varphi)} + uv \Big|_{\rho_h(\varphi)}^{2a} - \int_0^{2a} \nu u'_\rho d\rho \right\} d\varphi = \\ &= \int_0^{2\pi} uv \Big|_0^{2a} d\varphi - \int_\Delta uv \Big|_{\rho_h(\varphi)}^{\rho_h(\varphi)} d\varphi - \int_0^{2\pi} \int_0^{2a} \nu u'_\rho d\rho d\varphi, \end{aligned} \quad (3)$$

так как $\rho_h(\varphi) = \rho^h(\varphi)$ при $\varphi \notin \Delta = \left(\varphi_0 - \arcsin \frac{h}{\varepsilon}, \varphi_0 + \arcsin \frac{h}{\varepsilon} \right)$; в интервале Δ $\rho_h(\varphi)$ и $\rho^h(\varphi)$ определяются как корни уравнения $r^2 = h^2$.

$u(0, 0) = 0$, и поэтому первое слагаемое в (3)

$$g_1(\varepsilon, \varphi_0) = \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon \sin(\varphi + \varphi_0) - 2a \sin 2\varphi}{4a^2 - 4a\varepsilon \cos(\varphi - \varphi_0) + \varepsilon^2} \frac{2a \cos 2\varphi}{\log(1/2a)} d\varphi;$$

легко видеть, что при малых ε

$$|g_1(\varepsilon, \varphi_0)| \leq \frac{3\varepsilon^2}{a \log(1/2a)}. \quad (4)$$

Второе слагаемое в формуле (3)

$$\begin{aligned} I_h(\varepsilon, \varphi_0) &= - \int_\Delta \left(\frac{\varepsilon \sin(\varphi + \varphi_0) - \rho \sin 2\varphi}{r^2} \frac{\rho}{\log(1/\rho)} \cos 2\varphi \right) \Big|_{\rho_h(\varphi)}^{\rho^h(\varphi)} d\varphi = \\ &= - \frac{1}{h^2} \int_\Delta \left\{ \varepsilon \sin(\varphi + \varphi_0) \left[\frac{\rho^h}{\log(1/\rho^h)} - \frac{\rho_h}{\log(1/\rho_h)} \right] - \right. \\ &\quad \left. - \sin 2\varphi \left[\frac{(\rho^h)^2}{\log(1/\rho^h)} - \frac{\rho_h^2}{\log(1/\rho_h)} \right] \right\} \cos 2\varphi d\varphi \end{aligned} \quad (5)$$

оценим следующим образом: так как $\rho^h - \rho_h \leq 2h$ и $\left(\frac{\rho}{\log(1/\rho)}\right)' = \frac{1}{\log(1/\rho)} + \frac{1}{\log^2(1/\rho)}$, то, по теореме Лагранжа:

$$\frac{\rho^h}{\log(1/\rho^h)} - \frac{\rho_h}{\log(1/\rho_h)} \leq 2h \left(\frac{1}{\log(1/\xi)} + \frac{1}{\log^2(1/\xi)} \right) \quad (\rho_h < \xi < \rho^h),$$

и, следовательно, не превосходит $\frac{4h}{\log(1/\varepsilon)}$ при достаточно малых ε . Аналогично для второй квадратной скобки в (5) получим оценку

$$\frac{(\rho^h)^2}{\log(1/\rho^h)} - \frac{\rho_h^2}{\log(1/\rho_h)} \leq \frac{6\varepsilon h}{\log(1/\varepsilon)}.$$

Тогда $|I_h(\varepsilon, \varphi_0)| \leq 2 \arcsin \frac{h}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{h^2} \cdot \frac{10h}{\log(1/\varepsilon)} \leq \frac{10\pi}{\log(1/\varepsilon)}$; и для $I(\varepsilon, \varphi_0) = \lim I_h(\varepsilon, \varphi_0)$ имеем

$$|I(\varepsilon, \varphi_0)| \leq \frac{10\pi}{\log(1/\varepsilon)}. \quad (6)$$

Третье слагаемое в (3)

$$J_h(\varepsilon, \varphi_0) = - \int_0^{2\pi} \int_0^{2a} \frac{\varepsilon \sin(\varphi + \varphi_0) - \rho \sin 2\varphi}{\rho^2 - 2\rho\varepsilon \cos(\varphi - \varphi_0) + \varepsilon^2} \left(\frac{1}{\log(1/\rho)} + \frac{1}{\log^2(1/\rho)} \right) \cos 2\varphi \, d\varphi \, d\rho.$$

Заметим, что подынтегральная функция vu'_ρ имеет единственную особенность первого порядка в точке (ε, φ_0) и интегрируема по всему кругу C^{2c} . Поэтому

$$J(\varepsilon, \varphi_0) = \lim J_h(\varepsilon, \varphi_0) = - \int_{\rho \leq 2a} vu'_\rho \, d\varphi \, d\rho.$$

Воспользуемся формулой

$$\frac{1}{1 - 2k \cos \alpha + k^2} = \frac{1}{1 - k^2} + \frac{2}{1 - k^2} \sum_{n=1}^{\infty} k^n \cos n\alpha$$

при $|k| < 1$ равномерно по α . Разлагая v в соответствующие ряды при $\rho < \varepsilon$ и $\rho > \varepsilon$ и интегрируя их, получим

$$J(\varepsilon, \varphi_0) = 4\pi \sin 4\varphi_0 \cdot \frac{1}{\varepsilon^4} \int_0^\varepsilon \rho^3 \left(\frac{1}{\log(1/\rho)} + \frac{1}{\log^2(1/\rho)} \right) d\rho,$$

откуда

$$|J(\varepsilon, \varphi_0)| \leq \frac{8\pi}{\log(1/\varepsilon)}. \quad (7)$$

Неравенства (4), (6) и (7) дают $|K_{ts}(\varepsilon, \varphi_0)| \leq \frac{20\pi}{\log(1/\varepsilon)}$. Это завершает доказательство леммы.

Пусть $e(\rho)$ — бесконечно дифференцируемая функция, равная единице при $\rho \leq a/2$ и нулю при $\rho \geq a$. Тогда $\bar{H}(t, s) = H(t, s)e(\rho)$ определен на всем торе. Нетрудно видеть, что функция $F(t, s) = \bar{H}(t + s, t - s)$ имеет непрерывные на всем торе $\partial^2 F / \partial t^2$ и $\partial^2 F / \partial s^2$, но $\partial^2 F / \partial t \partial s$ в точке $(0, 0)$ не существует.

Тем самым доказана:

Теорема. Пространство B , полученное замыканием D_∞ по норме

$$|f| = \max_{t,s} \left\{ |f(t,s)|, \left| \frac{\partial f(t,s)}{\partial t} \right|, \left| \frac{\partial f(t,s)}{\partial s} \right|, \left| \frac{\partial^2 f(t,s)}{\partial t^2} \right|, \left| \frac{\partial^2 f(t,s)}{\partial s^2} \right| \right\}$$

отличено от D_2 — пространства дважды непрерывно дифференцируемых функций.

Автор выражает благодарность проф. Г. Е. Шилову за ценные советы и внимание к работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 1, 1952, стр. 97. ² Н. Petrinì, J. Math. Pures et Appl., ser. 6, 5, 127 (1909).

Э. И. НЕЧИПОРУК

О СИНТЕЗЕ СХЕМ С ПОМОЩЬЮ ЛИНЕЙНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ПЕРЕМЕННЫХ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 3 VII 1968)

1°. Рассматривается задача синтеза схемы, реализующей булеву функцию $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Обозначим $x = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$, $y = \{y_1, y_2, \dots, y_n\}$. Пусть $L = \{l_i\}$ — некоторое множество неособенных преобразований переменных $x = l_i y$. Операторы l_i задаются функциями $g_1^{(i)}, \dots, g_n^{(i)}$, где $x_k = g_k^{(i)}(y)$, $k = 1, 2, \dots, n$. Схема, реализующая функцию $f(x)$, может быть получена из схемы для $h(x)$, если $f(x) = f(l_i y) = h(y)$.

Определение. Функции $f(x)$, $h(x)$ называются эквивалентными относительно множества L , если существует $l_i \in L$ такое, что $f(x) = h(l_i x)$.

Задачу упрощения схемы для $f(x)$ можно поставить следующим образом: найти преобразование l_i , переводящее $f(x)$ в функцию, реализуемую наиболее просто.

В дальнейшем в качестве L берется набор всех неособенных линейных преобразований, т. е. преобразований, для которых $g_k^{(i)}$ — линейные функции (8). Такие преобразования представимы в виде

$$x = Ay + \alpha, \quad (1)$$

где $A = \{a_{ik}\}$ — квадратная матрица; $\alpha = \{\alpha_i\}$ — вектор; a_{ik} и α_i равны 0 или 1; $\det A = 1$ (сложение производится по mod 2). L образует группу. Преобразования (1) обозначаем (A, α) .

2°. Все функции распадаются на классы эквивалентности относительно L . Назовем весом $f(x)$ число точек x , в которых $f = 1$; назовем классом C_n^m множество всех функций n переменных веса m . Очевидно, если $f(x) \in C_n^m$, то $f(lx) \in C_n^m$. Обозначим $N(n)$ число всех классов функций n переменных относительно L ; $N^m(n)$ — число классов всех функций из C_n^m относительно L . Вычисления по методу Полиа (3-7) дают значения $N^m(n)$ и $N(n)$ при $n = 3, 4, 5$, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

n	$N^m(n)$																	$N(n)$
	$m=0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
3	1	1	1	1	2	1	1	1	1									32
4	1	1	1	1	2	2	3	3	4									10
5	1	1	1	1	2	2	4	5	8	9	15	16	23	24	30	30	38	382

3°. Будем изображать булеву функцию набором вершин n -мерного единичного куба или набором векторов, соответствующим этим вершинам:

$$\vec{f}(x) \sim \bigcup_{i=1}^m p_i, \quad (2)$$

$\vec{f}(p_i) = 1$. Выберем произвольно среди p_i линейно независимые векторы p_1, p_2, \dots, p_j так, чтобы остальные выражались через них в виде

$$(p_{j+1}, \dots, p_m) = (p_1, \dots, p_j) B,$$

где B — матрица вида $[j \times (m - j)]$, $j \leq n$. Если набор векторов (2) записать в виде матрицы, столбцы которой p_i , то $\vec{f}(x) \sim \varphi \cup \varphi B$, где φ — матрица, столбцы которой — векторы p_1, \dots, p_j , и \cup обозначает объединение матриц.

Теорема 1. Две функции $\vec{f}(x)$ и $\vec{h}(x)$ эквивалентны относительно набора линейных преобразований вида $(R, 0)$ тогда и только тогда, когда они допускают представления вида $\vec{f}(x) \sim \varphi \cup \varphi B$, $\vec{h}(x) \sim \psi \cup \psi B$. При этом R может быть определено из уравнения $R\psi = \varphi$.

Следствие 1. Две функции $\vec{f}(x)$ и $\vec{h}(x)$ эквивалентны относительно L тогда и только тогда, когда при некотором векторе α $\vec{f}(x) \sim \varphi \cup \varphi B$, $\vec{h}(x + \alpha) \sim \psi \cup \psi B$.

Следствие 2. Если в некоторых представлениях $\vec{f}(x)$ и $\vec{h}(x)$ матрицы φ и ψ содержат различное число столбцов, то $\vec{f}(x)$ и $\vec{h}(x)$ неэквивалентны.

Назовем минимальным представителем класса функцию, реализуемую наиболее просто данным методом. Пусть разбиты на классы все функции вида $I \cup IC$ ($I = \{a_{ik}\}$, $a_{ik} = 0$ при $i \neq k$, $a_{ii} = 1$). Выберем для $\vec{f}(x)$ и $\vec{h}(x)$ произвольно представления $\vec{f}(x) \sim \varphi \cup \varphi P$, $\vec{h}(x) \sim \psi \cup \psi Q$. Эквивалентность $\vec{f}(x)$ и $\vec{h}(x)$ равносильна эквивалентности $I \cup IP$, $I \cup IQ$. Таким методом с помощью таблиц (2) определены все классы эквивалентности для $n = 4$ и найдены минимальные представители для данного в (2) метода синтеза. В рассматриваемом случае сложность схемы определяется числом сеток. Обозначим $\mu(n)$ среднюю сложность схемы для минимальных представителей по всем булевым функциям n переменных.

Теорема 2. В электронноламповых схемах $\mu(4) \leq 5,81$.

4°. При одновременной реализации q функций эффективность метода возрастает, если реализуются все линейные функции. Имеется $3n$ входов: на первые $2n$ входов подаются статические напряжения $\tilde{x}_1, \dots, \tilde{x}_n$. На остальные n входов напряжение x_i подается импульсом в момент i .

С помощью выпрямителей из динамических x_1, \dots, x_n образуем $x_i + x_j$, $x_i + x_j + x_k$ и т. д. (рис. 1). Каждая сумма подается на пересчетную ячейку (триггер). С триггера снимается как сама функция, так и ее отрицание. Вся схема S , реализующая все линейные функции, требует $2(2^n - n - 1)$ выпрямителей и столько же триггеров. g_1, g_2, \dots, g_q — схемы минимальных представителей для функций f_1, f_2, \dots, f_q . Схема работает в n тактов (рис. 2).

5°. Опишем метод нахождения преобразований, упрощающих схему в случае любого n .

Представим функцию в виде (2). Каждой строке сопоставим характеристику — пару чисел: первое есть число нулей в строке, второе число

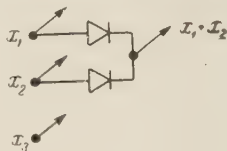


Рис. 1

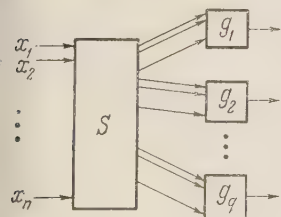


Рис. 2

единиц. Говорим, что характеристика $[m_1, k_1]$ лучше характеристики $[m_2, k_2]$, если $|m_1 - k_1| > |m_2 - k_2|$.

Умножим таблицу слева на матрицу $T_1 = \{a_{ik}\}$ вида $[n \times n]$, $a_{ik} = 1$ при $i > k$, $a_{ii} = 1$. Подбираем строки матрицы сверху вниз так, чтобы характеристики каждой строки улучшились. При подборе каждой строки в таблице для $f(x)$ изменяется только одна строка, соответствующая подбираемой строке в матрице. Далее продолжаем преобразование с помощью нижней треугольной матрицы T_2 и заменяем некоторые x_i на \bar{x}_i так, чтобы каждой строке доминировали нули. Получим $f(T_2 T_1 x + \alpha) = \varphi(x)$. В таблице $\varphi(x)$ больше нулей, поэтому описанный процесс в среднем сдвигает векторы $f(x)$ к нулевому вектору, и $f(x)$ приближается к монотонной симметричной функции. Схема упрощается за счет появления инвариантов у $\varphi'(x)$ таких, что $\varphi'(x) \rightarrow \varphi(x)$.

Поступило
24 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Н. Поваров, ДАН, 94, № 6 (1954). ² Синтез электронных вычислительных и управляющих схем, М., 1954. ³ G. Pólya, Acta Math., 68, 145 (1937). ⁴ G. Pólya, J. Symbolic Logic, 5, 3, 98 (1940). ⁵ D. Slepian, Canad. J. Math. 5, 2, 185 (1953). ⁶ T. Singer, Proc. Ass. Comput. Machinery, Pittsburgh, 1952, p. 28. ⁷ R. L. Ashenhurst, ibid., p. 293. ⁸ С. В. Яблонский, ДАН, 94, № 6 (1954).

А. П. ПЛЕХОТИН

ТЕОРЕМА СУЩЕСТВОВАНИЯ И ЕДИНСТВЕННОСТИ РЕШЕНИЯ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ СИСТЕМЫ ОБЫКНОВЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 10 VII 1958)

Пусть даны:

1) Система дифференциальных уравнений

$$y' = f(t, y), \quad (1)$$

где $y(t)$ — искомый n -мерный вектор, $f(t, y)$ — вектор-функция.

Относительно функций f_i , $i = 1, 2, \dots, n$, предполагается, что они принимают вещественные значения, непрерывны и имеют непрерывные частные производные

$$f_{ik}(t, y) = \frac{\partial f_i(t, y_1, \dots, y_n)}{\partial y_k}, \quad i, k = 1, \dots, n,$$

в области G вещественного $(n+1)$ -мерного евклидова пространства переменных t, y_1, y_2, \dots, y_n .

2) Краевые условия

$$\sum_{m=0}^{\mu} \alpha_m y(t_m) = b, \quad -t_0 \leq t_1 \leq \dots \leq t_\mu, \quad (2)$$

где α_m , $m = 0, 1, \dots, \mu$, — заданные постоянные матрицы порядка n ; b — заданный постоянный вектор.

3) Вектор $Y(t)$ имеет непрерывную производную $Y'(t)$ при $t \in [t_0, t_\mu]$, причем при $t \in [t_0, t_\mu]$ точка $(t, Y(t)) \in G^*$, где $G^* \subset G$ и выпукла по всем y_i , $i = 1, 2, \dots, n$,

$$\sum_{m=0}^{\mu} \alpha_m Y(t_m) = B; \quad (3)$$

отсюда также следует, что интервал $[t_0, t_\mu]$ содержится в проекции области G на ось t .

4) Матрица $U(t)$ принадлежит классу C' при $t \in [t_0, t_\mu]$ и неособенная при каждом $t \in [t_0, t_\mu]$ (ср. (1)).

Положим:

1) $J(t, y)$ — матрица Якоби, определенная формулами

$$\{J(t, y)\}_{ik} = f_{ik}(t, y), \quad i, k = 1, 2, \dots, n.$$

2) $Q(t, y)$ — матрица, определенная формулой

$$Q(t, y) = U^{-1}(t) \cdot J(t, y) \cdot U(t) - U^{-1}(t) \cdot \frac{d}{dt} U(t). \quad (4)$$

3) $P(t)$ — непрерывная при $t \in [t_0, t_\mu]$ квадратная матрица порядка n и $M_p(t, t_0)$ — ее матрицант (3)

$$M_p(t, t_0) = E + \int_{t_0}^t P(u) du + \int_{t_0}^t P(u) \int_{t_0}^u P(u_1) du_1 du + \dots$$

где E — единичная матрица порядка n .

4) D_P — матрица, определенная формулой

$$D_P = \sum_{m=0}^{\mu} \alpha_m \cdot U(t_m) \cdot M_P(t_m, t_0).$$

5) Если $\det D_P \neq 0$, то матрицу

$$G_P(t, \xi) = \frac{1}{2} M_P(t, t_0) \cdot D_P^{-1} \left\{ \sum_{m=0}^{\mu} [\text{sign}(t - \xi) - \right. \\ \left. - \text{sign}(t_m - \xi)] \alpha_m \cdot U(t_m) \cdot M_P(t_m, t_0) \right\} \cdot M_P^{-1}(\xi, t_0),$$

$\xi \neq t$ и $\xi \neq t_m$, $m = 0, 1, \dots, \mu$, будем называть матрицей Грина, соответствующей краевой задаче

$$z' = P(t) \cdot z + \varphi(t); \quad (5)$$

$$\sum_{m=0}^{\mu} \alpha_m \cdot U(t_m) \cdot z(t_m) = 0; \quad (6)$$

решение задачи (5) — (6) имеет вид

$$z(t) = \int_{t_0}^{t_{\mu}} G_P(t, \xi) \cdot \varphi(\xi) d\xi.$$

6) $\tau(t)$ — вектор невязки, определенный формулой

$$\tau(t) = Y'(t) - f[t, Y(t)].$$

Тогда имеет место следующая теорема:

Теорема. Пусть:

а) $\det D_P \neq 0$;

б) в области G^*

$$\|G_P(t, \xi) \{Q(\xi, y) - P(\xi)\}\| \leq K(t, \xi), \quad (7)$$

где $K(t, \xi)$ — вещественная, ограниченная неотрицательная функция непрерывная или имеющая разрывы в квадрате $t_0 \leq t$, $\xi \leq t_m$ на тех же прямых, что и $G_P(t, \xi)$; норма здесь и в дальнейшем понимается в смысле первой нормы матрицы и вектора (2);

$$\text{в)} \quad \int_{t_0}^{t_{\mu}} \int_{t_0}^{t_{\mu}} K^2(t, \xi) d\xi dt < 1; \quad (8)$$

г) $u(t)$ — решение интегрального уравнения

$$u(t) = \int_{t_0}^{t_{\mu}} K(t, \xi) \cdot u(\xi) d\xi + \|\varepsilon_0(t)\|, \quad (9)$$

где $\varepsilon_0(t)$ — решение краевой задачи

$$\varepsilon'_0 = P(t) \cdot \varepsilon_0 - U^{-1}(t) \cdot \tau(t), \\ \sum_{m=0}^{\mu} \alpha_m \cdot U(t_m) \cdot \varepsilon_0(t_m) = b - B \quad (10)$$

и отсюда

$$\varepsilon_0(t) = - \int_{t_0}^{t_\mu} G_P(t, \xi) \cdot U^{-1}(\xi) \cdot \tau(\xi) d\xi + M_P(t, t_0) \cdot D_P^{-1} \cdot (b - B); \quad (11)$$

д) область, определенная неравенствами

$$t_0 \leq t \leq t_\mu, \quad \|Y(t) - y\| \leq \|U(t)\| \cdot u(t),$$

ложит в G^* .

Тогда на интервале $[t_0, t_\mu]$ существует единственное решение $y(t)$ системы (1) с краевыми условиями (2) такое, что

$$\|Y(t) - y(t)\| \leq \|U(t)\| \cdot u(t), \quad t_0 \leq t \leq t_\mu. \quad (12)$$

Замечание 1. В условия теоремы входят четыре параметра: матрицы $U(t)$, $P(t)$, вектор $Y(t)$ и область G^* . Матрицу $U(t)$ выгодно выбрать из того условия, чтобы матрица $Q(t, y)$ по возможности меньше изменяла свое значение в сечении области G^* плоскостью $t = \text{const}$, $t_0 \leq t \leq t_\mu$. Матрицу $P(t)$ выгодно определять из того, чтобы левая часть (7) была по возможности меньше.

Если в области G^* $\{a(t)\}_{ik} \leq \{Q(t, y)\}_{ik} \leq \{A(t)\}_{ik}$, то обычно полагают $P(t) = 1/2 [A(t) + a(t)]$. Условия теоремы таковы, что если задача (1) — (2) имеет в G решение, то всегда найдутся такие $U(t)$, $P(t)$, $Y(t)$ и G^* , что все условия будут выполнены.

Замечание 2. Пусть интервал $[t_0, T]$, где $t_\mu \leq T$, содержится в проекции области G^* на ось t .

Определим матрицу $G^*(t, \xi)$ следующим образом:

$$G_P^*(t, \xi) = \begin{cases} G_P(t, \xi), & t_0 \leq t \leq t_\mu, & t_0 < \xi < t_\mu; \\ 0, & t_0 \leq t \leq t_\mu, & t_\mu < \xi < T; \\ M_P(t, t_\mu) \cdot G_P(t_\mu, \xi), & t_0 < \xi < t_\mu, & t_\mu \leq t \leq T; \\ M_P(t, \xi), & t_\mu < \xi < t \leq T; \\ 0, & t_\mu \leq t < \xi < T. \end{cases}$$

Определим функцию $K^*(t, \xi)$ по формуле

$$\|G_P^*(t, \xi) \cdot \{Q(\xi, y) - P(\xi)\}\| \leq K^*(t, \xi).$$

Тогда при условии

$$\int_{t_0}^T \int_{t_0}^T K^{*2}(t, \xi) d\xi dt < 1$$

теорема гарантирует существование решения задачи (1) — (2) при $t \in [t_0, T]$.

Замечание 3. Неравенство (12) может быть принято за формулу оценки погрешности приближенного решения задачи (1) — (2) на интервале $[t_0, t_\mu]$, если за приближенное решение принят вектор $Y(t)$.

Поступило
27 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. М. Лозинский, ДАН, 92, № 2, 225 (1953). ² В. Н. Фаддеева, Вычислительные методы линейной алгебры, М., 1950. ³ Ф. Р. Гантмахер, Теория матриц, М., 1954.

Л. Н. СЛОБОДЕЦКИЙ

ОЦЕНКИ В L_p РЕШЕНИЙ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 4 VII 1958)

1. В настоящей заметке дается обобщение в одном направлении результатов, изложенных в заметках ⁽¹⁻³⁾ и в статье Гальярдо ⁽⁴⁾. При этом мы придерживаемся терминологии, принятой в ^(2, 3).

2. Теорема 1. Пусть l — натуральное число, $1 < p < +\infty$ и Ω — конечная область n -мерного пространства E_n , ограниченная конечно $l+1$ раз непрерывно дифференцируемой поверхностью S . Пусть $v = v(x) \in W_p^{(l)}(\Omega)$.

Тогда при $k = 0, 1, \dots, l-1$ нормальные производные $\partial^k v / \partial \nu^k$ функции точки поверхности S принадлежат пространствам $W_p^{(l-k-1/p)}(S)$. При этом

$$\left\| \frac{\partial^k v}{\partial \nu^k} \right\|_{W_p^{(l-k-1/p)}(S)} \leq C_1 \|v\|_{W_p^{(l)}(\Omega)},$$

где C_1 зависит только от Ω .

Обратно, если заданы функции $\varphi_k(x') \in W_p^{(l-k-1/p)}(S)$ ($k = 0, 1, \dots, l-1$), то существует функция $\bar{v} \in W_p^{(l)}(\Omega)$, удовлетворяющая граничным условиям

$$\left. \frac{\partial^k \bar{v}}{\partial \nu^k} \right|_S = \varphi_k \quad (k = 0, 1, \dots, l-1).$$

Кроме того

$$\|\bar{v}\|_{W_p^{(l)}(\Omega)} \leq C_2 \sum_{k=0}^{l-1} \|\varphi_k\|_{W_p^{(l-k-1/p)}(S)},$$

где C_2 зависит только от Ω .

При $p = 2$ более общий результат (полученный с помощью преобразования Фурье и равенства Парсеваля) приведен в заметке ⁽²⁾. При $l = 0$ теорема 1 доказана Гальярдо ⁽⁴⁾.

Первая часть нашей теоремы прямо следует из теоремы Гальярдо. Поэтому остановимся подробнее на доказательстве ее второй части.

Достаточно считать, что Ω есть полупространство $x_n > 0$. Считая, что $\psi_s(x') \in W_p^{(l-s-1/p)}(E_{n-1})$ ($0 \leq s \leq l-1$), рассмотрим при $x_n > 0$ функцию

$$v_s(x) = K_n e^{-x_n} \frac{x_n^{s+1}}{s!} \int_{E_{n-1}} \frac{\psi_s(x' + t') dt'}{(|t'|^2 + x_n^2)^{n/2}},$$

где

$$K_n = \left(\int_{E_{n-1}} \frac{dt'}{(|t'|^2 + 1)^{n/2}} \right)^{-1}.$$

Легко видеть, что

$$\frac{\partial^k v_s}{\partial x_n^k} \Big|_{x_n=0} = 0 \quad (0 \leq k \leq s-1); \quad \frac{\partial^s v_s}{\partial x_n^s} \Big|_{x_n=0} = \phi_s(x').$$

Пусть $\frac{n-2}{p} + 1 < \varepsilon < \frac{n-1}{p} + 1$. Применяя неравенство Гельдера, получаем:

$$\begin{aligned} |v_s(x)| &\leq C_1 e^{-x_n x_n^{s-n+1}} \int_{E_{n-1}} \frac{|\phi_s(x' + t')|}{(1 + |t'|^2 / x_n^2)^{n/2}} dt' \leq \\ &\leq C_1 e^{-x_n x_n^{s-n+1}} \left[\int_{E_{n-1}} \frac{|\phi_s(x' + t')|^p}{(1 + |t'|^2 / x_n^2)^{\varepsilon p/2}} dt' \right]^{1/p} \times \\ &\times \left[\int_{E_{n-1}} \frac{dt'}{(1 + |t'|^2 / x_n^2)^{\frac{n-\varepsilon}{2} p}} \right]^{1/p'} = C_2 e^{-x_n x_n^{s-\frac{n-1}{p}}} \left[\int_{E_{n-1}} \frac{|\phi_s(x' + t')|^p dt'}{(1 + |t'|^2 / x_n^2)^{\varepsilon p/2}} \right]^{1/p}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} dx_n \int_{E_{n-1}} |v_s|^p dx' &\leq C_3 \int_0^{+\infty} e^{-p x_n x_n^{ps-n+1}} dx_n \int_{E_{n-1}} \frac{dt'}{(1 + |t'|^2 / x_n^2)^{\varepsilon p/2}} \times \\ &\times \int_{E_{n-1}} |\phi_s(x' + t')|^p dx' = C_3 \int_0^{+\infty} e^{-p x_n x_n^{ps}} dx_n \times \\ &\times \int_{E_{n-1}} \frac{dt'}{(|t'|^2 + 1)^{\varepsilon p/2}} \int_{E_{n-1}} |\phi_s(x')|^p dx' = C_4 \int_{E_{n-1}} |\phi_s(x')|^p dx'. \end{aligned} \quad (4)$$

Далее имеем

$$\begin{aligned} D_{x'}^l v_s &= K_n e^{-x_n} \frac{x_n^{s+1}}{s!} \int_{E_{n-1}} D^{l-s-1} \phi_s(x' + t') D_t^{s+1} \left[\frac{1}{(|t'|^2 + x_n^2)^{n/2}} \right] dt' = \\ &= K_n e^{-x_n} \frac{x_n^{s+1}}{s!} \int_{E_{n-1}} [D^{l-s-1} \phi_s(x' + t') - D^{l-s-1} \phi_s(x')] D_t^{s+1} \left(\frac{1}{(|t'|^2 + x_n^2)^{n/2}} \right) dt'. \end{aligned}$$

Отсюда с помощью неравенства Гельдера получаем

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} dx_n \int_{E_{n-1}} |D_{x'}^l v_s|^p dx' &\leq \\ &\leq C_1 \int_0^{+\infty} dx_n \int_{E_{n-1}} \left[\int_{E_{n-1}} \frac{|D^{l-s-1} \phi_s(x' + t') - D^{l-s-1} \phi_s(x')|}{(|t'|^2 + x_n^2)^{n/2}} dt' \right]^p dx' \leq \\ &\leq C_2 \int_{E_{n-1}} dx' \int_0^{+\infty} x_n^{-(n-1)-p} dx_n \int_{E_{n-1}} \frac{|D^{l-s-1} \phi_s(x' + t') - D^{l-s-1} \phi_s(x')|^p}{(1 + |t'|^2 / x_n^2)^{\varepsilon p/2}} dt' \leq \\ &\leq C_3 \int_{E_{n-1}} dx' \int_{E_{n-1}} \frac{|D^{l-s-1} \phi_s(x' + t') - D^{l-s-1} \phi_s(x')|^p}{|t'|^{n-2+p}} dt'. \end{aligned} \quad (5)$$

Несколько более сложным путем получается (5) для $D_{x_n}^l v_s$.

Из (4) и (5) следует, что

$$\|v_s\|_{W_p^{(l)}(x_n > 0)} \leq C_5 \|\psi_s\|_{W_p^{(l-s-1/p)}(E_{n-1})}.$$

Описанным выше способом построим функцию $v_0(x)$ по $\psi_0 = \varphi_0$, v_s по

$$\psi_s^* = \varphi_s - \sum_{k=0}^{s-1} \frac{\partial^s v_k}{\partial x_n^s} \Big|_{x_n=0} \quad (s = 1, 2, \dots, l-1).$$

Тогда из первой части теоремы 1 и полученных оценок для v_s легко получается, что функция $\bar{v} = \sum_{s=0}^{l-1} v_s$ удовлетворяет условиям (2) и (3).

3. Из теоремы 1 настоящей работы и теоремы 3 заметки (3) вытекает следующее предложение.

Теорема 2. Пусть $L = L(x, \partial/\partial x)$ — эллиптический дифференциальный оператор порядка $2k$, определенный в $\bar{\Omega} = \Omega + S$; $R_\mu = R_\mu(x', \partial/\partial x)$ — дифференциальные операторы порядков m_μ ($\mu = 1, 2, \dots, k$), определенные на S и связанные с L условием (Л) (см. (3)). Пусть l — натуральное число $\geq 2k$ и $m_\mu \leq l-1$ ($\mu = 1, 2, \dots, k$).

Если коэффициенты дифференциальных операторов L и R_μ имеют $l-2k$ ограниченных производных и их старшие коэффициенты непрерывны в областях их определения и если поверхность $l+1$ раз непрерывно дифференцируема, то для любой функции $u = u(x) \in W_p^{(l)}(\Omega)$ имеет место неравенство

$$C_1 \left[\|Lu\|_{W_p^{(l-2k)}(\Omega)} + \sum_{\mu=1}^k \|R_\mu u\|_{W_p^{(l-m_\mu-1/p)}(S)} \right] \leq \\ \leq \|u\|_{W_p^{(l)}(\Omega)} \leq C_2 \left[\|Lu\|_{W_p^{(l-2p)}(\Omega)} + \sum_{\mu=1}^k \|R_\mu u\|_{W_p^{(l-m_\mu-1/p)}(S)} + \|u\|_{L_p(\Omega)} \right], \quad (6)$$

где C_1 и C_2 — положительные постоянные, не зависящие от $u(x)$.

4. Обе теоремы допускают обобщение на случай, когда Ω — бесконечная область и S — бесконечная достаточно гладкая поверхность без края.

Пусть $\bar{\Omega}$ замкнутая, но, вообще говоря, бесконечная область пространства E_n . Функцию $f(x)$, определенную в $\bar{\Omega}$, мы будем называть непрерывной в этой области, если она непрерывна в каждой ее точке и если существует конечный предел $f(x)$ при $|x| \rightarrow +\infty$.

Пусть σ — конечная или бесконечная $(n-1)$ -мерная поверхность, заданная уравнением $x = x(\gamma')$ ($\gamma' = (\gamma_1, \dots, \gamma_{n-1})$), где вектор-функция $x(\gamma')$ определена в некоторой области $d(\sigma)$ $(n-1)$ -мерного евклидова пространства точек γ' . Обозначим через $\nu = \nu(\gamma')$ единичный вектор нормали к σ . Будем говорить, что $\sigma \in K^{(l)}$, если при некотором $b > 0$ область $\Delta(\sigma)$, определенная соотношениями $\gamma' \in d(\sigma)$, $|\gamma_n| < b$, отображается взаимно-однозначно на некоторую n -мерную окрестность $D(\sigma)$ поверхности σ с помощью $x = x(\gamma') + \nu(\gamma') \gamma_n = x(\gamma)$, $\gamma = (\gamma', \gamma_n)$ и при этом так, что $x = x(\gamma)$ имеет в $\Delta(\sigma)$ и $\gamma = \gamma(x)$ имеет в $D(\sigma)$ ограниченные производные до порядка l , а сами эти вектор-функции непрерывны в указанном выше смысле.

Пусть $\delta > 0$. Обозначим через Ω_δ подобласть области Ω , состоящую из точек области Ω , расстояния которых до ее границы больше δ .

Будем говорить, что $(n-1)$ -мерная поверхность без края S пространства E_n есть поверхность класса $R^{(l)}$, если ее можно покрыть конечным числом поверхностей $\sigma_i^{(0)}$ ($i = 1, 2, \dots, q$) класса $K^{(l)}$ со следующими свойствами: а) каждая точка S принадлежит хотя бы одному из $\sigma_i^{(0)}$; б) каждая точка любого из $\sigma_i^{(0)}$ принадлежит S ; в) при некотором

$\delta > 0$ части $\sigma_i^{(1)}$ поверхностей $\sigma_i^{(0)}$, лежащие в $D_\delta(\sigma_i^{(0)})$, также обладают свойствами а) и б).

Определение пространств $W_p^{(l)}$ с помощью параметризации легко распространить на поверхности $S \in R^{(l)}$.

Теперь мы можем сказать, что теорема 1 справедлива для случая, когда Ω — бесконечная область, ограниченная поверхностью класса $R^{(l)}$. В этом же случае теорема 2 также будет справедливой, если добавить еще, что непрерывность старших коэффициентов операторов L и R_μ понимается в указанном выше смысле.

Ленинградский государственный
педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило
2 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Н. Слободецкий, В. М. Бабич, ДАН, 106, № 4 (1956). ² Л. Н. Слободецкий, ДАН, 118, № 2 (1958). ³ Л. Н. Слободецкий, ДАН, 120, № 2 (1958). ⁴ E. Gagliardo, Rend. Sem. Mat. di Padova, 27 (1957).

В. Н. АРХИПОВ

ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ В СЛЕДЕ ЗА ТЕЛОМ

(Представлено академиком Г. И. Петровым 1 VII 1958)

Пусть на плоско-параллельное течение вязкой несжимаемой жидкости такое, что составляющая скорости $v \equiv 0$, $u = u(y)$, наложено двумерное возмущающее движение с функцией тока

$$\psi(x, y, t) = \varphi(y) e^{i\alpha(x-ct)}, \quad (1)$$

где $c = c_r + ic_i$; c_r, c_i — вещественные числа; $\alpha = 2\pi/a$; a — длина волн возмущения и амплитуда $\varphi(y)$ считается малой. Задача об устойчивости такого течения, как известно ⁽¹⁾, сводится к исследованию уравнения

$$(u-c)(\varphi'' - \alpha^2\varphi) - u''\varphi + \frac{i\nu}{\alpha}(\varphi^{IV} - 2\alpha^2\varphi'' + \alpha^4\varphi) = 0, \quad (2)$$

где ν — вязкость.

Будем считать, что распределение скоростей в следе за телом (спутной струе) близко к вычисленному Тольмином ⁽²⁾:

$$u = u_\infty \left(1 - \frac{c_x d}{4V\pi} \sqrt{\frac{u_\infty}{\nu x}} e^{-\frac{1}{4} \frac{u_\infty}{\nu x} y^2} \right), \quad (3)$$

где u_∞ — скорость набегающего на тело потока; d — характерный поперечный размер тела; c_x — коэффициент сопротивления.

Перейдем в уравнении (2) к безразмерным величинам, взяв в качестве характерного линейного размера ширину l спутной струи, определенную как расстояние между точками перегиба профиля скоростей (3), а в качестве характерной скорости — разность $u_\infty - u_0$, где $u_0 = u(0)$. Обозначив

$$y_1 = \frac{y}{l}, \quad u_1 = \frac{u - u_0}{u_\infty - u_0}, \quad \text{Re}_1 = \frac{(u_\infty - u_0)l}{\nu}, \quad c_2 = \frac{c}{u_\infty}, \quad (4)$$

$$c_1 = \frac{c_2 - 1}{1 - (u_0/u_\infty)}, \quad \alpha_1 = \alpha l, \quad \alpha_2 = \alpha d, \quad \varphi_1 = \varphi(y_1),$$

получим

$$(u_1 - c_1)(\varphi_1'' - \alpha_1^2 \varphi_1) - u_1'' \varphi_1 + \frac{i}{\alpha_1 \text{Re}_1}(\varphi_1^{IV} - 2\alpha_1^2 \varphi_1'' + \alpha_1^4 \varphi_1) \equiv L(\varphi_1) = 0. \quad (5)$$

Для профиля скоростей (3)

$$u_1 = -e^{-2y_1^2}, \quad c_1 = \frac{4V\pi}{c_x} (c_2 - 1) \sqrt{\frac{x/d}{\text{Re}}}, \quad \text{Re}_1 = \frac{\text{Re } c_x}{V 2\pi}, \quad (6)$$

где $\text{Re} = u_\infty d / \nu$.

Граничные условия:

$$\varphi_1'(0) = \varphi_1'''(0) = 0; \quad \varphi_1 \text{ и } \varphi_1' \rightarrow 0 \text{ при } y_1 \rightarrow \infty \quad (7)$$

для антисимметричных возмущений и

$$\varphi_1(0) = \varphi_1''(0) = 0; \quad \varphi_1 \text{ и } \varphi_1' \rightarrow 0 \text{ при } y_1 \rightarrow \infty \quad (8)$$

для симметричных возмущений.

К решению уравнения (5) с граничными условиями (7) или (8) применим метод Галеркина. Для этого исследуем уравнение

$$|D_{ik}| = 0, \quad (9)$$

где $|D_{ik}|$ — определитель системы уравнений

$$\sum_{k=1}^m e_k \int_0^{\infty} L(\phi_k) \phi_i dy = 0, \quad i, k = 1, 2, \dots, m; \quad (10)$$

$\{\phi_k(y_1)\}$ — система «приближающих» функций, взятая в виде

$$\phi_k = e^{-y_1^2} \cos ky_1 \quad (11)$$

для антисимметричных возмущений и

$$\phi_k = e^{-y_1^2} \sin ky_1 \quad (12)$$

для симметричных возмущений; e_k — постоянные.

Полагая $c_{1i} = \text{const}$, приравнявая нулю вещественную часть и коэффициент при мнимой части левой стороны (9) и исключая из полученных двух уравнений c_{1r} , получим для каждого c_{1i} уравнение вида

$$f(\alpha_1, \text{Re}_1) = 0, \quad (13)$$

которое в плоскости (α_1, Re_1) определяет некоторую кривую. Кривая, соответствующая значению $c_{1i} = 0$, отделяет в плоскости (α_1, Re_1) область, где $c_{1i} > 0$, от области, где $c_{1i} < 0$. Наименьшее значение $\text{Re}_1 = \text{Re}_{1\text{кр}}$ на ней характеризует переход течения к состоянию неустойчивости.

Расчеты проводились во втором приближении. Было обнаружено, что антисимметричные возмущения начинают развиваться при значительно меньших числах Re_1 ($\text{Re}_{1\text{кр}} \approx 19$), чем симметричные ($\text{Re}_{1\text{кр}} \approx 55$). Это подтверждает полученный ранее Г. И. Петровым результат⁽³⁾ и соответствует эксперименту⁽⁴⁾. Поэтому в дальнейшем при расчетах использовалась только система функций (11).

Было установлено, что минимальным значениям Re_1 на кривых (13) соответствует одно и то же значение $\alpha_1 = 1,2$ и что c_{1i} растет сравнительно быстро с ростом Re_1 ; последнее обстоятельство, естественно, ограничило возможность применения уравнения (5) к исследованию развития возмущений сравнительно небольшими числами Re_1 (порядка нескольких десятков).

Упомянутые результаты относятся к спутным струям за телами любой формы, поскольку распределение скоростей в этих струях похоже на вычисленное Тольмином. Чтобы получить результаты для спутной струи за телом определенной формы, нужно знать зависимость c_x от Re для этого тела и применить формулы (4) и (6).

Экспериментально наиболее хорошо исследованы явления в спутной струе за круглым цилиндром⁽⁵⁻⁹⁾. При малых Re обтекание цилиндра имеет ламинарный характер. При $\text{Re} \approx 30$ в спутной струе возникают периодические возмущения, которые с ростом Re приводят к образованию «шахматной» вихревой дорожки. При каждом Re постоянны частота образования вихрей за телом и относительное расстояние a/d между вихрями одного ряда дорожки (меняющиеся с изменением Re).

Г. И. Петров⁽³⁾ высказал предположение, что система вихрей в спутной струе образуется вследствие развития возмущений после перехода течения к состоянию неустойчивости и что при каждом Re в спутной струе развивается только то возмущение, которое имеет тенденцию расти быстрее других. Это значит, что при каждом Re мы должны рассматривать только то возмущение, которому соответствует наибольшее c_i . Отсюда, по изложенному выше, следует, что $l/a=0,191$ для всех Re .

При исследовании устойчивости течения в струе за цилиндр рассматривалось сечение струи, в котором градиент скорости наиболее велик, т. е. где $u(0)=0$.

Число Струхала, характеризующее частоту возмущений, имеющих при каждом Re тенденцию развиваться быстрее других, рассчитывалось по формуле

$$Sh = \frac{\alpha_2 c_{r2}}{2\pi}. \quad (14)$$

График зависимости Sh от Re приведен на рис. 1; там же для сравнения помещены экспериментальные результаты⁽⁶⁻⁹⁾ зависимости величины Nd/u_{∞}

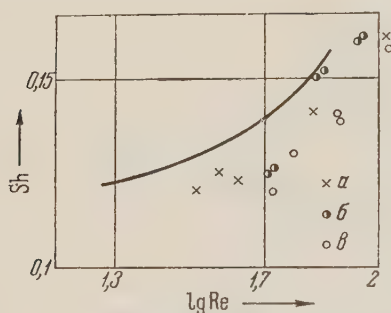


Рис. 1

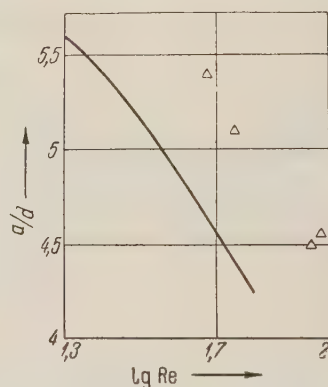


Рис. 2

от Re , где N — частота образования вихрей. Для тех же Re (при $\alpha_1=1,2$) были рассчитаны значения a/d (a — длина волны возмущения). Результаты видны из рис. 2, где для сравнения приведены также экспериментальные данные⁽⁵⁾ о зависимости от Re относительного расстояния a/d между вихрями одного ряда дорожки.

Мы видим, что полученные на основании линейной гидродинамической теории устойчивости результаты относительно развития возмущений в спутной струе достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным относительно формирования вихревых дорожек. Это подтверждает справедливость сформулированной выше гипотезы.

В заключение выражаю глубокую благодарность акад. Г. И. Петрову за ценные указания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Шлихтинг, Теория пограничного слоя, 1956. ² W. Tollmien Handbuch der Experimentalphysik, 4, T. I, 1931, S. 209. ³ Г. И. Петров, Тр. ЦАГИ в. 304 (1937). ⁴ Современное состояние гидроаэродинамики вязкой жидкости, 2, М. 1948. ⁵ L. Rosenhead, M. Schwabe, Proc. Roy. Soc., A, 129, 115 (1930). ⁶ A. Thom, Great Brit. Aeronaut. Res. Com., Rep. and Mem., № 1373 (1931). ⁷ L. Kováczay, Proc. Roy. Soc., A, 198, 174 (1949). ⁸ C. Wieselsberger, Phys. Zs. 22, № 11, 321 (1921). ⁹ E. Tyler, Phil. Mag., (7), 11, 849 (1931).

К. Ф. ВОЙЦЕХОВСКАЯ

УСТОЙЧИВОСТЬ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОБОЛОЧЕК С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 1 VII 1958)

Общая проблема устойчивости упругих тел с точки зрения уравнений нелинейной теории упругости поставлена В. В. Новожиловым ⁽¹⁾. Однако решение конкретных задач встретило трудности, которые пока еще не преодолены. Пренебрегая компонентами вращения в уравнениях равновесия, но сохраняя их в граничных условиях задачи, А. Ю. Ишлинский ⁽²⁾ дал решение задачи об устойчивости сжатия бесконечно длинной полосы в условиях плоской деформации. Значение критической силы, найденной им, почти точно совпадает с полученными расчетами по формуле Эйлера для продольного изгиба.

В данной статье задача устойчивости сжатия цилиндрической оболочки рассматривается на основании уравнений математической теории упругости также без учета компонент вращения в них, но с учетом деформации граничной поверхности тела.

Пусть полый цилиндр, внутренний и внешний радиусы которого равны соответственно R_1 и R_2 (рис. 1), сжимается в осевом направлении усилием p , отнесенным к единице площади. Боковая поверхность цилиндра свободна от усилий. Найдем то значение p , при котором, кроме основного положения равновесия, определяемого напряжениями

$$\sigma_r^0 = \sigma_\theta^0 = \tau_{zr}^0 = \tau_{\theta z}^0 = \tau_{r\theta}^0 = 0, \quad \sigma_z^0 = -p \quad (1)$$

и перемещениями

$$u_r^0 = \frac{\nu p}{E} r, \quad u_\theta^0 = 0, \quad u_z^0 = -\frac{p}{E} z \quad (2)$$

(где E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона), возможно другое, бесконечно близкое к основному, состояние равновесия, при котором боковая поверхность цилиндра также свободна от усилий, но уже может быть нецилиндрической.

Пусть u_r, u_θ, u_z — дополнительные бесконечно малые перемещения точек цилиндра от их положения в исходном деформированном состоянии; $\sigma_r, \sigma_\theta, \tau_{zr}, \tau_{r\theta}, \tau_{\theta z}$ — соответствующие этим перемещениям напряжения.

Рассмотрим случай осесимметричной формы потери устойчивости. Тогда функция напряжений U не зависит от θ , и задача устойчивости сжатия

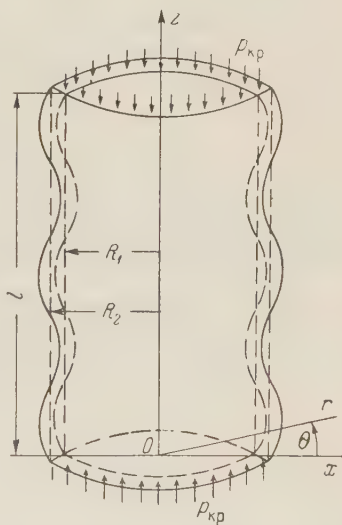


Рис. 1

полого цилиндра сводится к решению бигармонического уравнения

$$\nabla^4 U(r, z) = 0 \quad (3)$$

при граничных условиях

$$\begin{aligned} (\sigma_r^0 + \sigma_r) \cos r\nu + (\tau_{rz}^0 + \tau_{rz}) \cos z\nu &= 0, \\ (\tau_{rz}^0 + \tau_{rz}) \cos r\nu + (\sigma_z^0 + \sigma_z) \cos z\nu &= 0 \\ \text{при } r = R_j + u_r(R_j, z) \quad (j = 1, 2), \end{aligned} \quad (4)$$

где $j = 1$ соответствует внутренней, а $j = 2$ — внешней боковой деформированной поверхности цилиндра; ν — нормаль к деформированной поверхности; напряжения $\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z$ и τ_{rz} выражаются через функцию напряжений по известным формулам⁽³⁾.

Используя решение (1) — (2), соотношения $\cos r\nu : \cos z\nu = 1 : (-\partial u_r / \partial z)$ и разложения функций σ_r и τ_{rz} в ряды Тейлора, легко видеть, что с точностью до величин второго порядка малости граничные условия (4) можно брать не на деформированной поверхности $r = R_j + u_r(R_j, z)$ ($j = 1, 2$), а на недеформированной поверхности $r = R_j$ ($j = 1, 2$); вследствие этого граничные условия (4) принимают вид

$$\sigma_r = 0, \quad \tau_{rz} = -p \frac{\partial u_r}{\partial z} \quad \text{при } r = R_j \quad (j = 1, 2). \quad (5)$$

Бигармоническому уравнению (3) удовлетворяет функция

$$U(r, z) = \left[C_1 J_0(iar) + C_2 r \frac{d}{dr} J_0(iar) + C_3 N_0(iar) + C_4 r \frac{d}{dr} N_0(iar) \right] \cos az, \quad (6)$$

где $J_0(iar)$, $N_0(iar)$ — соответственно функции Бесселя и Неймана нулевого порядка от мнимого аргумента iar ; C_1, C_2, C_3 и C_4 — постоянные интегрирования; параметр a определяет длину волны, причем

$$a = \frac{m\pi}{l}, \quad m = 1, 2, \dots, \quad (7)$$

где l/m — длина полу волны.

Используя закон Гука и граничные условия (5), получим четыре линейных алгебраических уравнения относительно неизвестных C_1, C_2, C_3 и C_4

$$\begin{aligned} & \left[\frac{1}{t_j} J_1(t_j) - J_0(t_j) \right] C_1 + [t_j J_1(t_j) + (2\nu - 1) J_0(t_j)] C_2 + \\ & + \left[\frac{1}{t_j} N_1(t_j) - N_0(t_j) \right] C_3 + [t_j N_1(t_j) + (2\nu - 1) N_0(t_j)] C_4 = 0 \quad (8) \\ & (j = 1, 2), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left(p + \frac{E}{1+\nu} \right) J_1(t_j) C_1 + \left[\left(p + \frac{E}{1+\nu} \right) t_j J_0(t_j) + 2 \frac{1-\nu}{1+\nu} E J_1(t_j) \right] C_2 + \\ & + \left(p + \frac{E}{1+\nu} \right) N_1(t_j) C_3 + \left[\left(p + \frac{E}{1+\nu} \right) t_j N_0(t_j) + 2 \frac{1-\nu}{1+\nu} E N_1(t_j) \right] C_4 = 0 \quad (j = 1, 2) \end{aligned}$$

где для удобства обозначено

$$t_1 = iaR_1, \quad t_2 = iaR_2. \quad (9)$$

Нетривиальное решение системы (8) существует при условии равенства нулю ее определителя. Это условие дает нам уравнение для определения критического сжимающего усилия $p_{кр}$, при котором происходит потеря устойчивости, а именно

$$A \left(p_{кр} + \frac{E}{1+\nu} \right)^2 + \xi B \left(p_{кр} + \frac{E}{1+\nu} \right) + \xi^2 C = 0, \quad (10)$$

где $\xi = \frac{2(1-\nu)}{1+\nu} E$, а величины A, B и C — выражаются через функции эсселя и Неймана при $t = iaR_1$ и $t = iaR_2$.

Пользуясь при больших значениях аргумента $t = ix$ асимптотическими формулами ⁽⁵⁾ для цилиндрических функций, можно представить A, B и C в виде

$$\begin{aligned} &= \eta^2 \left\{ 4(s^2 - 1) + \frac{4}{3} s^2 \eta^2 + \frac{8}{45} s^2 \eta^4 + \frac{4}{315} s^2 \eta^6 + \dots \right. \\ &\quad \left. + \frac{\eta^2}{b^2} \left[\frac{1}{3} (s^2 - 1) + \frac{2}{45} (2s^2 + 2s - 1) \eta^2 + \dots \right] + o\left(\frac{\eta^4}{b^4}\right) \right\}, \\ &= \eta^2 \left\{ -8s \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2 + \frac{2}{45} \eta^4 + \frac{1}{315} \eta^6 + \dots \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{b^2} \left[8(1-s) + \frac{2}{3} (2-7s) \eta^2 + \frac{4(1-10s)}{45} \eta^4 + \dots \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\eta^2}{b^4} [2(1-s) + \dots] + o\left(\frac{\eta^4}{b^6}\right) \right\}, \\ &= \eta^2 \left\{ 4 \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2 + \frac{2}{45} \eta^4 + \frac{1}{315} \eta^6 + \dots \right) + \frac{1}{b^2} \left(4 + 3\eta^2 + \frac{28}{45} \eta^4 + \dots \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\eta^2}{b^4} (1 + \dots) + o\left(\frac{\eta^4}{b^6}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$\eta = \frac{m\pi}{l} (R_2 - R_1), \quad b = \frac{m\pi}{l} \sqrt{R_1 R_2}, \quad s = 1 - 2\nu. \quad (12)$$

Так как $A < 0$, $B < 0$, $C > 0$, то одно значение $p_{кр}$ будет отрицательным. Второе значение $p_{кр}$ после использования зависимостей (11) в уравнении (10) примет вид

$$\begin{aligned} p_{кр} &= E \left\{ \frac{\eta^2}{12(1-\nu^2)} \left[1 + \frac{7\nu-2}{60(1-\nu)} \eta^2 + \frac{61\nu^2-26\nu-1}{5040(1-\nu)^2} \eta^4 + \dots \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{b^2} \left[1 + \frac{1+\nu-\nu^2}{6(1-\nu^2)} \eta^2 + \frac{-5+25\nu-16\nu^2+6\nu^3}{720(1-\nu^2)(1-\nu)} \eta^4 + \dots \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{4\nu(1-\nu)}{b^4} \left[1 + \frac{-1+7\nu+4\nu^2-6\nu^3}{48\nu(1-\nu^2)} \eta^2 + \dots \right] - \frac{2\nu^3(1-\nu)}{b^6} [1 + \dots] + o\left(\frac{1}{b^8}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

Так как перемещение u_r , соответствующее решению (3), обращается в нуль при $z = 0$ и $z = l$, то полученную формулу (13) можно сравнить формулой теории тонких оболочек ⁽⁴⁾ для цилиндрической оболочки с шарнирным закреплением на краях

$$\sigma_{кр} = E \left[\frac{m^2 \pi^2}{l^2} \frac{(R_2 - R_1)^2}{12(1-\nu^2)} + \frac{4l^2}{m^2 \pi^2 (R_1 + R_2)^2} \right], \quad (14)$$

или, в обозначениях (12),

$$\sigma_{кр} = E \left[\frac{\eta^2}{12(1-\nu^2)} + \frac{4}{\eta^2 + 4b^2} \right]. \quad (15)$$

Допуская, что по длине оболочки образуется много волн, а $\sigma_{кр}$ непрерывно зависит от m , минимальное значение критического усилия при условии ⁽⁴⁾

$$\frac{\eta^2}{12(1-\nu^2)} = \frac{4}{\eta^2 + 4b^2} \quad (16)$$

получим в виде

$$\sigma_{кр} = \frac{E\eta^2}{6(1-\nu^2)}. \quad (17)$$

Используя соотношение (16) в формуле (13), находим

$$\rho_{\text{кр}} = \frac{E\eta^3}{6(1-\nu^2)} \left\{ 1 + \frac{8+35\nu-23\nu^2}{120(1-\nu^2)} \eta^2 + \right. \\ \left. + \frac{17+196\nu-69\nu^2-196\nu^3+192\nu^4}{5040(1-\nu^2)^2} \eta^4 + \dots \right\}. \quad (18)$$

Таким образом, формула (17), выведенная методами теории тонких оболочек, является предельной при $\eta \rightarrow 0$ для формулы (18), выведенной на основании общих уравнений математической теории упругости.

При $E = 2,08 \cdot 10^6$ кг/см²; $\nu = 0,3$; $\eta = 0,05$ получим

$$\rho_{\text{кр}} = 952,73928 \text{ кг/см}^2; \quad \sigma_{\text{кр}} = 952,38095 \text{ кг/см}^2; \quad \rho_{\text{кр}} / \sigma_{\text{кр}} = 1,000376.$$

Разница в значениях критических напряжений, полученных по формулам (17) и (18), имеет порядок сотых долей процента.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. АН УССР А. Ю. Ишлинскому за постановку задачи руководства.

Институт математики
Академии наук УССР

Поступило
20 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Новожилов, Основы нелинейной теории упругости, Л.—М., 1948, стр. 147. ² А. Ю. Ишлинский, Укр. матем. журн., 6, 140 (1954). ³ А. Лявассанс, Математическая теория упругости, М.—Л., 1935, стр. 288. ⁴ С. П. Тимошенко, Устойчивость упругих систем, М., 1955, стр. 445. ⁵ Г. Н. Ватсон, Теория бесселевых функций, ИЛ, 1949, стр. 226.

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

А. Н. РОМАШОВ, В. Н. РОДИОНОВ и А. П. СУХОТИН

ВЗРЫВ В УПЛОТНЯЮЩЕЙСЯ НЕОГРАНИЧЕННОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 28 VI 1958)

Своеобразие развития взрыва в грунте связано с большими необратимыми деформациями среды. В настоящей статье изложены основные результаты экспериментального и теоретического исследования взрыва в уплотняющейся неупругой среде.

Методика эксперимента. Взрывы зарядов весом 1,0; 6,0 и 24,0 г производились в песчаном грунте плотностью $1,5 \text{ г/см}^3$ и влажностью 6%. Влияние свободной поверхности на развитие взрыва в опытах было исключено. При этом движение среды было сферически симметричным. В опытах измерялись скорость распространения фронта волны и смещения во времени сферических слоев, первоначально расположенных на различных расстояниях от центра взрыва. Симметрия движения позволяла вести регистрацию по любому выбранному радиусу. Для фиксирования некоторой поверхности в грунт помещалась фольга толщиной 0,1 мм, которая перемещалась вместе со средой. Регистрация перемещений фольги со временем осуществлялась с помощью многоконтактного неподвижно закрепленного зонда (рис. 1). Запись электросигналов производилась на катодном осциллографе ОК-24 (ИХФ).

Результаты опытов. На рис. 2 приведена типичная опытная зависимость $r(t)$, полученная при взрыве заряда 24 г для слоя, отстоящего от центра заряда на расстояние в 10 см. Аналогичные кривые были получены для других расстояний в диапазоне $0,3 < \frac{R}{\sqrt[3]{Vq}} < 1,5$. Кривые дают поле смеще-

ний вокруг заряда в различные моменты времени. Графическим дифференцированием кривых $r(t)$ было найдено поле скоростей смещений частиц среды и его изменение со временем. Основные зависимости могут быть выражены формулами

$$D = 40 \frac{\sqrt[3]{Vq}}{R}; \quad (1)$$

$$u = 3,4 \left(\frac{\sqrt[3]{Vq}}{R} \right)^{1,8}; \quad (2)$$

$$v = u \left(\frac{R}{r} \right)^{1,5}, \quad (3)$$

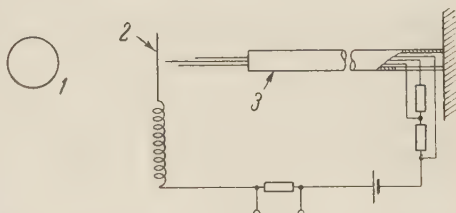


Рис. 1. Схема регистрации перемещений во времени. 1 — заряд, 2 — фольга, 3 — зонд

где R, r (м) — координаты фронта и текущая координата; q (кг) — вес заряда; D (м/сек) — скорость фронта волны; u, v (м/сек) — скорости смещений частиц среды соответственно на фронте и за фронтом на расстоянии r от центра заряда.

На основании полученных данных была определена кинетическая энергия в различные моменты времени. Величина ее мало меняется и составляет примерно 2—3% полной энергии E .

Оценка энергии, остающейся в продуктах взрыва, показала, что необратимый расход энергии на нагрев грунта при неупругом его деформировании составляет 70—80% E . С помощью опытных зависимостей

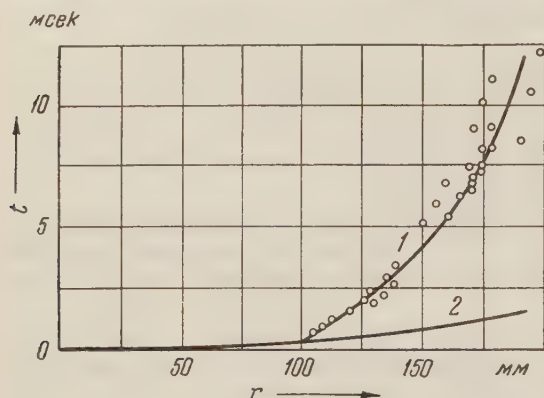


Рис. 2. Опытная зависимость перемещений слоя во времени. 1 — движение слоя, 2 — движение фронта волны

путем интегрирования уравнений движения была получена эпюра напряжений за фронтом волны в различные моменты времени. Показано, что во всей исследованной области отношение $\sigma_{\varphi\varphi} / \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} / \sigma_{rr} = \alpha$ можно принять постоянным и равным 0,4. Это соответствует условию пластичности: $\sigma_{rr} - \sigma_{\varphi\varphi} = m(\sigma_{rr} + \sigma_{\varphi\varphi} + \sigma_{\theta\theta})$, где $m = \text{const}$. Из формул (1) и (2) видно, что по мере распространения фронта волны уплотнение на фронте уменьшается.

Постановка задачи о взрыве в неограниченной неупруго деформируемой среде. Уравнения движения для центрально-симметрического движения имеют вид:

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial r} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{2(1-\alpha)\sigma_{rr}}{r} \right); \quad (4)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial r} + \frac{2\rho v}{r} = 0. \quad (5)$$

Опыт показал, что объемные деформации имеют необратимый характер, а зависимость уплотняемости от напряжения может быть приближенно записана в виде $\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \equiv \xi = \left(\frac{\sigma}{B'}\right)^{1/n}$.

Условие пластичности для грунта определяется выражением: $\sigma_{rr} - \sigma_{\varphi\varphi} = m(\sigma_{rr} + 2\sigma_{\varphi\varphi})$. Используя условие пластичности, можно написать $\sigma_{rr} = B'\xi^n$. Пренебрегая волновыми процессами в расширяющихся продуктах взрыва, зависимость давления в полости от ее радиуса r_0 можно описать формулой

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{R_0}{r_0}\right)^{3\gamma}, \quad (6)$$

где γ — показатель изэнтропы продуктов взрыва.

Для $n > 1$ границей возмущенной области будет ударный фронт, условия на котором:

$$\rho_0 \dot{R} = \rho (\dot{R} - u), \quad \rho_0 \dot{R}^2 = \rho (\dot{R} - u)^2 - \sigma_{rr}(R), \quad (7)$$

где R — радиус фронта, u — скорость частиц во фронте волны.

Соотношения (6) и (7) являются граничными условиями задачи. Поставленная задача отличается от задачи А. С. Компанейца (1) тем, что вместо постоянного уплотнения при сжатии принимается степенной закон уплотняемости от давления.

Будем искать решение в виде $\dot{R} = C \left(\frac{R_0}{R} \right)^k$. Учитывая, что за фронтом волны при разгрузке изменения плотности не происходит, из уравнения (5) получим:

$$v = \xi \dot{R} \left(\frac{R}{r} \right)^2 . \tag{8}$$

Используя выражение (8), проинтегрируем уравнение (4), считая, что $\rho \cong \rho_0$. Из граничных условий на фронте волны найдем произвольную функцию и вычислим напряжения на границе с полостью:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{пол}} = & -\rho_0 \frac{C^{\frac{2n}{n-1}}}{\beta^{\frac{2}{n-1}}} \left(1 - \frac{2-k \frac{n+1}{n-1}}{2\alpha-1} \right) z^{\frac{2(1-\alpha)}{3}} \left(\frac{R_0}{R} \right)^k \frac{6n-4+4\alpha}{3(n-1)} + \\ & + \frac{\rho_0}{1+\alpha} \frac{C^{\frac{2}{n-1}}}{\beta^{\frac{4}{n-1}}} z^{1/3} \left(\frac{R_0}{R} \right)^k \frac{6n-2}{3(n-1)} - \frac{\rho_0}{2\alpha-1} \frac{C^{\frac{2n}{n-1}}}{\beta^{\frac{2}{n-1}}} \left(2 - k \frac{n+1}{n-1} \right) z^{1/3} \left(\frac{R_0}{R} \right)^k \frac{6n-2}{3(n-1)} , \end{aligned} \tag{9}$$

где $\beta = \sqrt{\frac{B}{\rho_0}}$, $z = \frac{\left(3 - \frac{2k}{n-1} \right) \beta^{\frac{2}{n-1}}}{3C^{\frac{2}{n-1}}} .$

Уравнение (5) позволяет найти зависимость r_0 от R . Подставляя ее в граничное условие (6), найдем

$$P = P_0 z^\gamma \left(\frac{R_0}{R} \right)^{\gamma \left(3 - \frac{2k}{n-1} \right)} . \tag{10}$$

Смысл приближенного решения состоит в том, чтобы, подбирая коэффициенты C и k , добиться наилучшего совпадения P и $\sigma_{\text{пол}}$ во всем исследуемом диапазоне. В табл. 1 приведены коэффициенты C и k , которые подобраны так, чтобы в диапазоне $10 < R/R_0 < 100$ отношение $-P/\sigma_{\text{пол}}$ нигде не отличалось от 1,0 более, чем на 15%.

Таблица 1

Значения C и k для $\alpha=0,4$ и $\rho_0=1,0$ (B в кГ/см²)

γ	n	k	$B = 10^4$	$B = 10^6$	$B = 10^8$	$B = 10^{10}$	$B = 10^{12}$	$P_0 \cdot 10^{-8}$, кг/см ²
			Значения коэффициента $C \cdot 10^{-8}$					
1,33	3	1,0	1,0	3,3	10	—	—	} 14,5
	5	1,3	—	2,5	5,2	11	—	
	7	1,5	—	—	4,1	7,2	12,5	
1,25	3	1,05	1,0	3,6	11,7	—	—	} 12,5
	5	1,25	—	2,2	4,7	9,3	—	
	7	1,4	—	—	3,5	6,0	9,0	

Для других ρ_0 величина k не изменится, а значения C надо брать уменьшенными в $\rho^{\frac{n-1}{2(n+\gamma-1/2)}}$ раз. При изменении α от 0 до 1,0 коэффициент C практически не меняется, а коэффициент k уменьшается. Для $B = 10^4$ и $n = 3$ коэффициент k изменяется от 1,1 ($\alpha = 0$) до 0,9 ($\alpha = 1,0$).

Знание коэффициентов C и k позволяет легко вычислить все остальные параметры движения грунта. В частности, поле скоростей смещения будет

описываться формулой:

$$v = \frac{A}{V_{\rho_0}} \left(\frac{R_0}{R} \right)^\eta \left(\frac{R}{r} \right)^2, \quad \text{где } A = \frac{\zeta^{\frac{n+1}{n-1}} \rho_0^{\frac{1}{n-1}}}{B^{\frac{1}{n-1}}}, \quad \eta = k \frac{n+1}{n-1}.$$

Расчет показывает, что во всем исследованном диапазоне изменения A и η очень малы: A изменяется менее чем в 1,5 раза, а коэффициент η менее чем на 10%. Таким образом, показана очень слабая зависимость поля скоростей от свойств среды в неупруго деформируемых средах.

На основе опытной зависимости $\sigma = \sigma(\xi)$ для песчаного грунта были рассчитаны зависимости

$$D \equiv \dot{R} = 64 \left(\frac{\sqrt[3]{V \cdot q}}{R} \right)^{1,1}, \quad u = 3,15 \left(\frac{\sqrt[3]{V \cdot q}}{R} \right)^{1,9}.$$

Удовлетворительное согласие с опытными формулами (1) и (2) позволяет предполагать, что найденные закономерности будут справедливы для широкого класса грунтов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
28 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Компанеев, ДАН, 109, № 1, 49 (1956).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. П. МАСЛОВ

**СИМПТОТИКА СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ УРАВНЕНИЯ $\Delta u + k^2 u = 0$
С КРАЕВЫМИ УСЛОВИЯМИ НА ЭКВИДИСТАНТНЫХ КРИВЫХ
И РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН В ВОЛНОВОДЕ**

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 2 VII 1958)

Рассмотрим уравнение

$$\Delta \phi_k + k^2 \phi_k = 0 \quad (1)$$

в некоторой области, ограниченной: а) либо двумя замкнутыми эквидистантными кривыми (т. е. кривыми, расстояние между которыми по нормали постоянно); б) либо двумя эквидистантными кривыми и двумя нормальными; в) либо двумя бесконечно простирающимися эквидистантными кривыми. Предположим, что

$$\phi_k|_{\Gamma} = 0. \quad (2)$$

В первых двух случаях спектр будет дискретным, в последнем случае — непрерывным.

Примем за новую систему координат длину дуги s внутренней (при положительной кривизне $\kappa(s)$) эквидистантной кривой и длину r нормали к ней. Пусть расстояние между эквидистантными кривыми равно a . Тогда

$$\phi_k(r, s) = \frac{\sin(\pi n r / a)}{\sqrt{(1 - \kappa(s)r)(1 - \kappa(s)a)}} z(s) = O\left(\frac{a\gamma}{n}\right), \quad (3)$$

где

$$\gamma = \sqrt{k^2 - (\pi n / a)^2}, \quad (4)$$

$z(s)$ удовлетворяет уравнению

$$z'' + \left\{ \frac{\kappa^2}{4} - \frac{\kappa''}{4} \frac{a}{1 - \kappa a} - \frac{(\kappa')^2}{3} \frac{a^2}{(1 - \kappa a)^2} + \gamma^2 (1 - \kappa a) \right\} z = 0 \quad (5)$$

(в случае а) условию периодичности, а в случае б) нулевым граничным условиям).

Число n не входит в уравнение (1). Оно, однако, может задаваться дополнительным условием (см. ниже). Кроме того, формулу (3) можно рассматривать как двойную асимптотику: сначала по $a\gamma$ — при этом n получает определенный смысл (1), затем по n . Формула (3) дает асимптотику при $k \rightarrow \infty$ собственных функций уравнения (1), неравномерную по γ , следовательно, не для всех функций.

Наметим доказательство формулы (3). Обозначим

$$\Phi = \sin \frac{\pi n r}{a} \varphi(s) (1 - \kappa r)^{-1/2},$$

тогда

$$\begin{aligned} \Delta \Phi &= \frac{1}{1 - \kappa r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} (1 - \kappa r) \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{1}{1 - \kappa r} \frac{\partial \Phi}{\partial s} \right) \right\} = \\ &= - \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \sin \frac{\pi n r}{a} \varphi(s) (1 - \kappa r)^{-1/2} + \sigma, \end{aligned}$$

где

$$\sigma = \sin \frac{\pi n r}{a} (1 - \kappa r)^{-1/2} \left\{ \frac{1}{4} \kappa^2 \varphi + \varphi'' + r (1 - \kappa r)^{-1} \left(\frac{1}{2} \kappa'' \varphi + 2 \kappa' \varphi' \right) + \right. \\ \left. + \frac{5}{4} r^2 (\kappa')^2 (1 - \kappa r)^{-2} \varphi \right\}.$$

Отсюда

$$\Phi = \sum_k a_k \psi_k = \sum_k \frac{\int \psi_k \sigma d\Omega}{k^2 - (\pi n / a)^2} \psi_k,$$

а следовательно,

$$\Phi - \sum_{|k^2 - (\pi n / a)^2| \leq \pi n / a} \frac{\int \psi_k \sigma d\Omega}{k^2 - (\pi n / a)^2} \psi_k = O\left(\frac{a\kappa}{n}\right).$$

В случае в) суммирование по k надо заменить интегрированием.

Для определения $\varphi(s)$ составим секулярное уравнение. Будем искать экстремум функционала $\int \psi_k \Delta \psi_k d\Omega$ при условии $\int \psi_k^2 d\Omega = 1$ в классе функций $\Phi(s) = \sin \frac{\pi n r}{a} (1 - \kappa r)^{-1/2} \varphi(s)$. Функция $\varphi(s)$ удовлетворяет условию периодичности в случае а) и краевым условиям в случае б),

$$\int \{ \Phi \Delta \Phi + k^2 \Phi^2 \} d\Omega = \int ds \int_0^a (\Phi \sigma + k^2 \Phi^2) (1 - \kappa r) dr.$$

Заменяя приближенно $2 \sin^2 \frac{\pi n r}{a}$ единицей* и интегрируя по r , получим

$$\int \left\{ \frac{1}{2} \left[k^2 - \left(\frac{\pi n}{a} \right)^2 \right] a \varphi^2(s) + \frac{1}{8} \frac{\kappa^2(s) \varphi^2(s) a}{1 - \kappa a} + \frac{1}{2} \frac{\varphi''(s) a \varphi(s)}{1 - \kappa a} + \right. \\ \left. + \frac{1}{8} \frac{\kappa''(s) \varphi^2(s) a^2}{(1 - \kappa a)^2} + \frac{1}{2} \frac{\kappa'(s) \varphi'(s) a^2 \varphi(s)}{(1 - \kappa a)^2} + \frac{5}{24} \frac{\kappa'^2(s) \varphi^2(s) a^3}{(1 - \kappa a)^3} \right\} ds.$$

Для определения $\varphi(s)$ составим уравнение Эйлера

$$\varphi''(s) + \frac{\kappa'(s) \varphi'(s) a}{1 - \kappa a} + \varphi(s) \left\{ \frac{\kappa^2(s)}{4} + \frac{\kappa''(s)}{4} \frac{a}{1 - \kappa a} + \right. \\ \left. + \frac{5}{12} \frac{\kappa'^2(s) a^2}{(1 - \kappa a)^2} + \kappa'^2 (1 - \kappa a) \right\} = 0.$$

Сделав замену $\varphi(s) = z(s) \sqrt{1 - \kappa a}$, получим (5).

Случай в) можно применить к плоскому изогнутому волноводу, поскольку z -компонента электромагнитной волны удовлетворяет уравнению (1) с условием (2).

Предположим, как обычно (1), что волновод при $s \rightarrow \pm \infty$ переходит в прямой. Как известно, в этом случае на решение уравнения (1) накладываются условия

$$u(s, r) \sim \sin \frac{\pi n_0}{a} r e^{i\gamma_0 s} + \sum_{n=0}^{\infty} A_n \sin \frac{\pi n}{a} r e^{-i\gamma_n s} \text{ при } s \rightarrow -\infty,$$

$$u(s, r) \sim \sum_{n=0}^{\infty} B_n \sin \frac{\pi n}{a} r e^{i\gamma_n s} \text{ при } s \rightarrow \infty. \quad (6)$$

При этих условиях решение уравнений единственно (1). Задача состоит в определении коэффициентов отражения A_n и коэффициентов прохождения B_n .

Предположим, что

$$a\gamma_0 / n_0 \ll 1. \quad (6a)$$

* В силу того, что $2 \sin^2 \frac{\pi n r}{a} = 1 - \cos 2 \frac{\pi n r}{a}$ слабо сходится к единице при $\frac{n}{a} \rightarrow \infty$

Гогда

$$u(s, r) - \frac{\sin(\pi n_0 r / a)}{V(1 - \kappa(s)r)(1 - a\kappa(s))} z(s) = O\left(\frac{a\gamma_0}{n_0}\right),$$

где $z(s)$ удовлетворяет уравнению (5) при условиях

$$\begin{aligned} z(s) &\sim e^{i\gamma_0 s} + Ae^{-i\gamma_0 s} & \text{при } s \rightarrow -\infty, \\ z(s) &\sim Be^{i\gamma_0 s} & \text{при } s \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (7)$$

Физический смысл задач (1), (2), (6) следующий. Асимптотика при $k \rightarrow \infty$ соответствует геометрической оптике. $n/a\gamma \gg 1$ соответствует лучу, пущенному в направлении r . Случай $n/a\gamma \sim 1$ соответствует лучу, пущенному под углом к r ; такой луч обязательно выходит из волновода, причем по оси s он движется всегда в одном направлении; это справедливо с точностью $O(\gamma^{-\infty})$ (3), следовательно, условием (6) такой случай исключается. В силу (6а) $k \gg 1$, следовательно, $\gamma^2 + n^2 \gg 1$, т. е. $n \gg 1$. Таким образом, асимптотика решения уравнения (1), удовлетворяющего условиям (2), (6), будет выражаться формулой (3).¹ Условие (6) при этом перейдет в условие (7).

Определение коэффициентов A_n и B_n в задаче (1); в), (2), (6) сводится к отысканию коэффициентов A и B в задаче (5), (7), т. е. к обычной квантово-механической задаче рассеяния через потенциальный барьер (4) в одномерном случае.

Если волновод прямой или имеет форму кольца, то коэффициенты уравнения (5) будут постоянными. Если же волновод склеен из кусков прямого и кольцевого, то коэффициенты (5) будут кусочно-постоянны. В этом случае для нахождения A и B можно применить формулы для определения коэффициентов прохождения и отражения через кусочно-постоянный потенциальный барьер (см., например, (4), стр. 95, задача 2).

Если помимо условия $n \gg 1$ мы положим $\kappa_0 \ll 1$, то можно будет применить формулу для коэффициентов прохождения над малым потенциальным барьером.

Задача а) может быть приложена к рассеянию электромагнитных волн в прямой коаксиальной линии с произвольным сечением.

В трехмерном случае в изогнутом волноводе с произвольным сечением асимптотику можно искать в виде $u\varphi(s)/\sqrt{J}$, где u — асимптотическое решение в сечении, J — якобиан перехода к соответствующей системе координат.

В заключение автор приносит глубокую благодарность А. Г. Свешникову и Э. Г. Позняку за ценные замечания и помощь.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Г. Свешников, ДАН, 110, № 2 (1956). ² А. Самарский, А. Ти-
сонов, ЖТФ, 27, в. 11—12 (1947). ³ M. Kline, Comm. Pure and Appl. Math., 4,
№ 2—3 (1951). ⁴ Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика, ч. 1, 1948.

В. БОБРИНЕВ и В. БРАГИНСКИЙ

ИЗЛУЧЕНИЕ ТОЧЕЧНОГО ЗАРЯДА, РАВНОМЕРНО ДВИЖУЩЕГОСЯ ПО ОСИ КРУГЛОГО ОТВЕРСТИЯ В БЕСКОНЕЧНОЙ ИДЕАЛЬНО ПРОВОДЯЩЕЙ ПЛОСКОСТИ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 7 VII 1958)

Рассмотрим излучение точечного заряда e_0 , равномерно движущегося со скоростью v вдоль оси круглого отверстия радиуса r_0 в бесконечной идеально проводящей плоскости. Будем предполагать $v/c \ll 1$ (c — скорость света). Идеально проводящую плоскость с отверстием совместим с плоскостью $z = 0$ (рис. 1). Для определенности решение будем искать для $z \geq 0$.

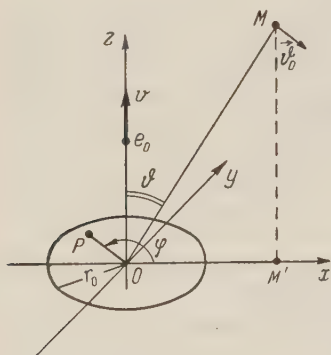


Рис. 1

Для определения E в волновой зоне необходимо решить неоднородное волновое уравнение с неоднородными граничными условиями. E можно искать в виде

$$E = E_1 + E_2,$$

где E_1 — решение неоднородного уравнения однородными граничными условиями; E_2 — решение однородного уравнения с неоднородными граничными условиями.

Первая задача сводится к определению поля излучения точечного заряда e_0 , появляющегося на плоскости $z = 0$ и движущегося затем с постоянной скоростью v вдоль оси z .

При этом $E_t \equiv 0$ на всей плоскости. Это так называемое «переходное излучение» при переходе заряда из металла в вакуум. В работе ⁽¹⁾ вычислено поле излучения для обратного перехода (вакуум — металл). При $v/c \ll 1$ направление движения (из металла или в металл) безразлично.

Таким образом, решение первой задачи имеет вид

$$E_1(\omega) = -\frac{e_0 v \sin \vartheta}{\pi c^2} \frac{e^{-ikR_0}}{R_0} \vec{\vartheta}_0, \quad (1)$$

где e_0 — величина заряда; v — его скорость; ϑ — угол между осью z и направлением в точку наблюдения; c — скорость света; $\vec{\vartheta}_0$ — единичный вектор, направленный в сторону возрастания ϑ ; k — волновое число; R_0 — расстояние от центра отверстия до точки наблюдения.

Для решения второй задачи необходимо найти поле излучения по известному распределению тангенциальных компонент поля на плоскости $z = 0$. Поля на поверхности заданы следующим образом: $E_t = 0$ при $r > r_0$; $H_t = H_t^0$ при $r < r_0$ (H_t^0 — поле в том случае, когда проводящего экрана нет). Это смешанная краевая задача, решение ее довольно сложно. Однако, воспользовавшись тем, что $v/c \ll 1$, мы можем считать, что электрическое

е движущегося заряда совпадает с полем неподвижного заряда, помещенного в ту же точку, в которой находится в данный момент движущийся заряд, и равного ему по величине. Тогда электрическое поле на отверстии можно вычислить, воспользовавшись методом, изложенным в (2). Таким образом, нашу задачу можно свести к первой граничной задаче, решение которой для гармонических во времени полей имеет вид (3)

$$\mathbf{E}_2(M) = \int_S \mathbf{E}''(M, P, \mathbf{A}^1) dS, \quad (2)$$

$\mathbf{E}_2(M)$ — интересующее нас поле в точке M ; $\mathbf{E}''(M, P, \mathbf{A}^1)$ — поле, создаваемое в точке M точечным магнитным диполем с силой $\mathbf{A}^1 = \frac{1}{4\pi} [\mathbf{E}\mathbf{n}]$, расположенным в точке P на поверхности S , при этом S считается идеальной проводящей. В нашем случае подынтегральное выражение отлично от нуля лишь на отверстии. С учетом этого в волновой зоне (вдали от отверстия) (2) можно преобразовать к виду

$$\mathbf{E}_2(M) = -\frac{j}{\lambda} \vec{\mathfrak{D}}_0 \frac{e^{-jkR_0}}{R_0} \int_0^{r_0} \int_{-\pi}^{\pi} \cos \varphi E_r(\omega) e^{jkr \cos \varphi \sin \vartheta} r dr d\varphi. \quad (3)$$

здесь φ — угол между направлением из центра отверстия на проекцию точки M на плоскость $z=0$ и направлением в точку интегрирования; ω — спектральная плотность E_t на отверстии. В силу аксиальной симметрии $E_t = E_r$.

Используя (2), получим следующее выражение для E_r , создаваемого точечным статическим зарядом e_0 , помещенным на оси отверстия на высоте z_0 над ним:

$$E_r(P) = \frac{2e_0 r}{\pi(r^2 + z_0^2)} \left\{ \frac{1}{\sqrt{r^2 + z_0^2}} \arctg \sqrt{\frac{r_0^2 - r^2}{z_0^2 + r^2}} + \frac{1}{\sqrt{r_0^2 - r^2}} \right\}, \quad (4)$$

r — расстояние точки P от центра отверстия.
 E_r — четная функция z_0 . Следовательно, излучение отверстия, как и излучение заряда, от направления движения заряда не зависит

$$\omega = \frac{e_0}{\pi v} \left\{ \frac{r_0 e^{-\omega r_0/v}}{r \sqrt{r_0^2 - r^2}} + \frac{\omega}{vr} e^{-\omega r_0/v} \sqrt{r_0^2 - r^2} + \frac{\omega^2}{v^2 r} \int_r^{r_0} \sqrt{y^2 - r^2} e^{-\omega y/v} dy \right\}; \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_2(M) = \frac{2e_0}{v\lambda} \frac{e^{-jkR_0}}{R_0} \vec{\mathfrak{D}}_0 \int_0^{r_0} \left\{ \frac{r_0 e^{-\omega r_0/v}}{\sqrt{r_0^2 - r^2}} + \frac{\omega}{v} \sqrt{r_0^2 - r^2} e^{-\omega r_0/v} + \right. \\ \left. + \frac{\omega^2}{v^2} \int_r^{r_0} \sqrt{y^2 - r^2} e^{-\omega y/v} dy \right\} J_1(kr \sin \vartheta) dr, \end{aligned} \quad (6)$$

$J_1(kr \sin \vartheta)$ — функция Бесселя 1-го порядка.
(6) справедливо лишь для случая $kr_0 \ll 1$ ($\lambda \gg 2\pi r_0$), так как при вычислении поля на отверстии не учитывалось запаздывание. В этом случае

$$J_1(kr \sin \vartheta) \cong \frac{1}{2} kr \sin \vartheta.$$

После подстановки (6) упрощается:

$$\mathbf{E}_2(M) = \frac{e_0 v \sin \vartheta}{\pi c^2} \frac{e^{-jkR_0}}{R_0} \left[1 - e^{-\omega r_0/v} \left(1 + \frac{\omega r_0}{v} \right) \right] \vec{\mathfrak{D}}_0. \quad (7)$$

Сложив (7) и (1), получим полное поле излучения

$$\mathbf{E}(\omega) = -\frac{e_0 v \sin \vartheta}{\pi c^2} \frac{e^{-jkR_0}}{R_0} e^{-\omega r_0/v} \left(1 + \frac{\omega r_0}{v}\right) \vec{\vartheta}_0.$$

Из (8) следует, что наличие отверстия приводит к ослаблению дипольной части переходного излучения. Более высокие частоты ослабевают сильнее. Полная энергия, излученная точечным зарядом в случае переходного из-

лучения на идеально проводящей плоскости, равна ∞ . Отверстие в экране приводит к тому, что спектр излучения ограничивается со стороны высоких частот за счет этого полная излученная энергия конечна.

Спектральная плотность излученной энергии пропорциональна $E^2(\omega)$. Отношение спектральной плотности энергии, излученной в одной половине пространства к спектральной плотности энергии переходного излучения равно

$$f\left(\frac{\omega r_0}{v}\right) = \left[e^{-\omega r_0/v} \left(1 + \frac{\omega r_0}{v}\right)\right]^2.$$

Эта функция изображена на рис. 2.

Спектральная плотность излученной энергии уменьшается вдвое по сравнению с переходным излучением при $\omega r_0/v = 1,07$. Если $v/c = 1$ ($V_{\text{уск}} = 3$ кв) и радиус отверстия 0,5 мм, то это соответствует $\lambda = 3$ мм. Это значит, что, пропуская сквозь это отверстие гармоническую волну той же амплитуды 10 ма, можно получить мощность излучения 12 мвт.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Л. Гинзбург, И. М. Франк, ЖЭТФ, 16, в. 1, 15 (1946). ² Г. А. Градберг, Избранные вопросы математической теории электрических и магнитных явлений, М.—Л., 1948. ³ Я. Н. Фельд, Основы теории щелевых антенн, М., 1948.

Л. Г. БОЛХОВИТИНОВ и П. Ф. ПОХИЛ

ЧИСЛЕНИЕ НИЖНЕГО ПРЕДЕЛА КРИВОЙ ЧАСТОТЫ ВЗРЫВА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 7 VII 1958)

Особенность любого копрового испытания при изучении чувствительности к удару состоит в том, что в результате опытов мы получаем так называемую кривую частоты взрывов. Как экспериментально, так и расчетным путем ⁽¹⁾ было показано, что хотя размер начального очага разрыва (который может возникнуть по различным причинам) и велик в кулярных масштабах, однако очень мал по сравнению с размерами навески, подвергшейся удару. Экспериментально доказано, что минимальный размер горячей точки, достаточный для инициирования взрыва, равен 10^{-5} см.

Предполагая, как это делает Н. А. Холево, что разогрев вещества обусловлен пластической деформацией, проведем расчет нижнего предела кривой частоты взрывов для одного конкретного случая — для испытаний в штемпельном приборчике, предложенном Н. А. Холево, в котором осуществляется свободное течение вещества. Предположим, что взрыв происходит в начале соударения, когда деформация навески невелика. Это согласуется с тем опытным фактом, что время от начала удара до взрыва равно 60—100 мсек при общем времени удара около 500 мсек.)

При достаточно большой массе груза мы можем пренебречь изменением энергии при деформации вещества на начальной стадии удара и можем считать, что скорость груза постоянна.

Вычислим разогрев объема вещества размером l^3 , подвергшегося деформации. Для этого решим уравнение

$$l^3 c \rho \frac{dT}{dt} = -k l^2 (T - T_0) + Q, \quad (1)$$

где k — коэффициент теплопередачи, c — теплоемкость вещества, ρ — его плотность, Q — тепловыделение за счет внешней работы. Начальным условием будет: при $t = 0$ $T = T_0$. Радиальная скорость течения вещества

$$v_r = - \frac{3ur}{h^3} z(z-h),$$

где u — скорость верхнего ролика, h — толщина навески, z и r — координаты точки (в цилиндрической системе координат, начало которой совпадает с осью нижнего ролика).

Для приближенного подсчета тепловыделения в единицу времени в элементе объема достаточно ограничиться компонентой $\partial v_r / \partial z$. Тогда тепловыделение в рассматриваемом объеме за единицу времени

$$Q = \frac{l^3 \eta}{2} \left(\frac{3ur}{h^3} \right)^2 (h - 2z)^2.$$

Поскольку рассматриваемый нами объем вещества мал, то можно считать, что в нем $\partial v_r / \partial z = \text{const.}$)

Вследствие предположения, что скорость груза и толщина слоя постоянны, тепловыделение также постоянно, и уравнение (1) дает

$$T = T_0 + \frac{Q}{kl^2} \left[1 - \exp \left(-\frac{kl^2}{l^2 c \rho} t \right) \right],$$

или, подставляя значение Q и заменяя t на δ/u (где δ — деформация вески до взрыва):

$$T = T_0 + \frac{9\eta l u^2}{2k h^4} r^2 \left(1 - 2 \frac{z}{h} \right)^2 \left[1 - \exp \left(-\frac{k\delta}{c \rho u l} \right) \right].$$

Разлагая экспоненту в ряд и ограничиваясь первым членом, получим

$$T = T_0 + \frac{9\eta R^2 \delta u}{2c \rho h^4} r^2 \left(1 - 2 \frac{z}{h} \right)^2.$$

Так как тепловыделение наиболее интенсивно происходит на периферии деформируемой навески, вблизи поверхности роликов, то, полагая $T = T_{кр}$, $r = R$ и $z = 0$, получим выражение для минимальной скорости груза, которой вероятность взрыва становится отличной от нуля:

$$u_{кр} = \frac{2c \rho h^4}{9\eta R^2 \delta} (T_{кр} - T_0).$$

Ридель и Робертсон подсчитали для некоторых веществ критическую температуру начальных очагов разогрева различных размеров. По их данным критическая температура очага размером 10^{-5} см для тэна, гексогена и тетрила равна соответственно 835; 895 и 1085° К (1).

Подставляя в (5) значения величин для стандартных роликов и некоторого гипотетического вв, близкого по свойствам к тетрилу: $c = 0,3$ кал/г·град, $\rho = 1,6$ г/см³, $h = 0,05$ см, $R = 0,5$ см, $\delta = 0,02$ см, $T_0 = 29^\circ$ К, $T_{кр} = 1085^\circ$ К (тетрил при $l = 10^{-5}$ см), $\eta = 5 \cdot 10^7$ г/см·сек, получим $u_{кр} = 10$ см/сек, что соответствует высоте падения груза примерно 5 см. Значение величины коэффициента вязкости взято приблизительно равным коэффициенту вязкости таких органических соединений, как глюкоза и т. д., вблизи их точек плавления. Полученная величина нижнего предела кривой частоты хорошо согласуется с многочисленными экспериментальными данными для таких веществ, как тэн, гексоген и тетрил.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
5 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Ф. Р. Б о у д е н, А. Д. И о ф ф е, Возбуждение и развитие взрыва в твердых веществах, ИЛ, 1955.

И. М. БРОНШТЕЙН и Р. Б. СЕГАЛЬ

ПРОБЕГ МЕДЛЕННЫХ ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ И РОЛЬ НЕУПРУГО ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ВО ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 21 VII 1958)

1. Приближенно можно считать, что спектр вторичных электронов состоит из медленных вторичных с энергиями $0 \div 50$ эв и неупруго и упруго отраженных первичных, причем доля упруго отраженных при энергиях первичных $E_p > 100$ эв составляет лишь несколько процентов. Коэффициент полной вторичной эмиссии $\sigma = \delta + \eta$, где δ и η — соответственно коэффициенты эмиссии медленных вторичных (в числе которых $\sim 70\%$ обладают энергиями $E_2 \leq 10$ эв) и быстрых неупруго и упруго отраженных электронов.

Существующие теории вторичной эмиссии⁽¹⁾ обычно не учитывают роли неупруго отраженных и рассеянных первичных электронов в создании медленных вторичных и считают, что все медленные вторичные выбиваются из мишени первичными при их движении в глубь вещества. При этом, если обозначить длину пробега медленных вторичных λ_2 , а первичных l , то получается, что при малых E_p $l < \lambda_2$, а при больших $l > \lambda_2$, причем $l \approx \lambda_2$ соответствует σ_{\max} , т. е. глубина «зоны выхода» вторичных электронов λ_2 примерно равна длине пробега первичных с энергиями $E_p \sim 300 \div 800$ эв.

Л. Н. Добрецов и Т. Л. Мацкевич⁽²⁾ указали, что существенная часть медленных вторичных электронов (в отдельных случаях до 50%) может быть обязана своим происхождением неупруго отраженным. Задачей настоящей работы является экспериментальное выяснение роли η в создании медленных вторичных (δ), а также оценка длины пробега λ_2 , т. е. глубины «зоны выхода» медленных вторичных электронов.

2. Измерения производились в приборе типа сферического конденсатора с антидинаatronной сеткой. Для определения η на сетку подавался отрицательный относительно мишени потенциал -50 в. В вакууме порядка $10^{-8} \div 10^{-7}$ тор на мишень с постоянной предварительно отградуированной скоростью последовательно напылялись тонкие слои разных металлов. Изменения σ и η этих тонких слоев производились в интервале энергий $E_p = 0,1 \div 3,6$ кэв.

3. Коэффициенты σ и η для Ве в несколько раз меньше этих же величин у Pt, Ag и Bi. Поэтому при напылении Pt, Ag и Bi на бериллиевую подложку ее можно приближенно считать «нулевой». С изменением толщины слоя при $E_p = \text{const}$, коэффициенты δ и η растут одновременно. На рис. 1 приведены зависимости $\delta(\eta)$ при напылении тонких пленок Bi и Ag на бериллиевую подложку и Ве — на платиновую. Температура подложки $T = -180^\circ$. Видно, что для малых энергий ($E_p \approx 600$ эв) эти зависимости представляются одной прямой, а для больших ($E_p = 3600$ эв) — ломаной линией, состоящей из двух прямолинейных участков. С возрастанием E_p от 100 до 3600 эв прямые 1, 3, 5 постепенно переходят в ломаные линии 2, 4, 7 соответственно, причем излом для каждого металла наступает всегда

на одной и той же толщине. Для примера приведена одна промежуточная кривая 6.

Для $E_p = \text{const}$ предельные δ и η , соответствующие массивному слою напыляемого металла, достигаются одновременно, при одной и той же толщине слоя d .

Качественное объяснение приведенных на рис. 1 зависимостей $\delta(\eta)$ для пленок Bi и Ag может заключаться в следующем. Будем считать, что существенная часть δ обусловлена η . Тогда с ростом толщины пленки d , пока $d \leq \lambda_2$, δ возрастает за счет увеличения: 1) количества медленных вторичных электронов, образованных непосредственно первичным; 2) количества

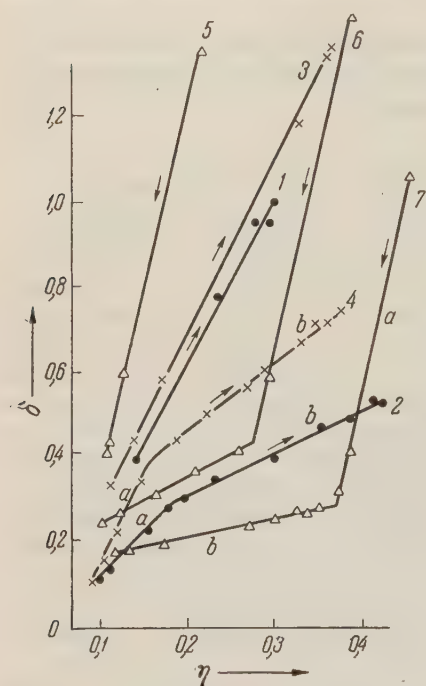


Рис. 1. Связь между δ и η для тонких пленок Bi (кривые 1, 2), Ag (3, 4) и Be (5, 6, 7). 1 — $E_p = 600$ эВ; 2 — 3600 эВ; 3 — 600 эВ; 4 — 3600 эВ; 5 — 400 эВ; 6 — 1200 эВ; 7 — 3600 эВ. Стрелками указано направление возрастания толщины пленки

неупруго рассеянных и неупруго отраженных электронов (η) и 3) «эффективности» каждого неупруго рассеянного электрона, которая пропорциональна d . При дальнейшем росте толщины пленки ($d > \lambda_2$) сказывается лишь второй фактор, т. е. рост количества электронов, неупруго рассеянных на толщинах $d > \lambda_2$, причем их «эффективность» в зоне λ_2 (при $E_p = \text{const}$) меняется незначительно. Ясно, что при $d < \lambda_2$ зависимость δ от η должна быть более резкая, чем при $d > \lambda_2$. Участки a линий 2 и 4 соответствуют толщинам $d < \lambda_2$, участки b — толщинам $d > \lambda_2$; а точки излома соответствуют $d = \lambda_2$ (для Bi $d = \lambda_2 \approx 7$ атомных слоев, для Ag $d = \lambda_2 \approx 20$ атомных слоев). Прямые 1, 3 не имеют заметного излома, ибо здесь вся вторичная эмиссия (и δ , и η) в основном идет из зоны λ_2 : на толщине $d \approx \lambda_2$ устанавливается σ , соответствующая $E_p = 600$ эВ. Наклон участка b характеризует «эффективность» рассеянных электронов в образовании медленных вторичных в зоне $d \approx \lambda_2$. С ростом E_p этот наклон уменьшается.

4. Ход кривых 5, 6, 7 для пленок Be на платиновой подложке объясняется следующим образом. Pt обладает высокими коэффициентами δ и η , причем спектр неупруго отраженных электронов имеет максимум в области $E_2 = 0,9 E_p$ (3). Таким образом, платиновую подложку можно считать как бы «зеркалом».

При напылении тонких пленок Be ($d < \lambda_2$) происходит в основном поглощение группы медленных электронов, исходящих из Pt, при небольшом изменении η . При толщинах $d > \lambda_2$, когда медленные электроны, исходящие из Pt, уже полностью поглощены бериллиевой пленкой, происходит спад δ за счет уменьшения η . Толщина, соответствующая точке излома на линии 7 (а также 6), и есть длина пробега медленных электронов в Be (т. е. «зона выхода» их из Be), $d = \lambda_2 = 12$ атомных слоев. Наклон участка b с ростом E_p уменьшается.

5. Для определения длины пробега медленных вторичных электронов можно воспользоваться также «эквивалентной» подложкой, т. е. подобрать пару слоев — подложка так, чтобы у них были одинаковые η и разные σ . Такой парой является, например, пара Bi и Pt.

Так как при напылении на «эквивалентную» подложку η не меняется, то коэффициент σ может изменяться лишь за счет изменения: 1) «эффективности» первичных и неупруго отраженных электронов η в зоне λ_2 и 2) ширины

мой зоны λ_2 . Таким образом, коэффициент σ должен устанавливаться на толщине $d \approx \lambda_2$.

На рис. 2 приведены зависимости $\sigma(E_p)$ при напылении Bi на платиновую подложку (температура подложки $t = -180^\circ$), а на рис. 3 — анало-

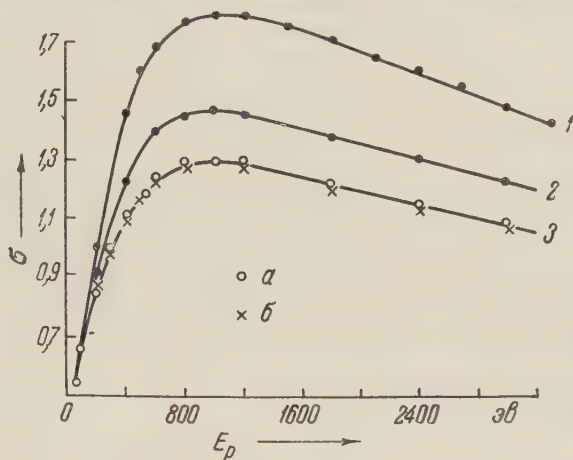


Рис. 2. Кривые зависимости $\sigma(E_p)$ при напылении Bi на платиновую подложку. 1 — чистая Pt; 2 — $d = 2,5$ атомных слоев; 3а — $d = 7,5$, 3б — $d = 12,5$

гичные зависимости для пленок платины на бисмутовой подложке (температура подложки $t = 50^\circ$). Видно, что все кривые смещаются параллельно достигают предельного значения σ_B , одновременно для всех E_p уже при

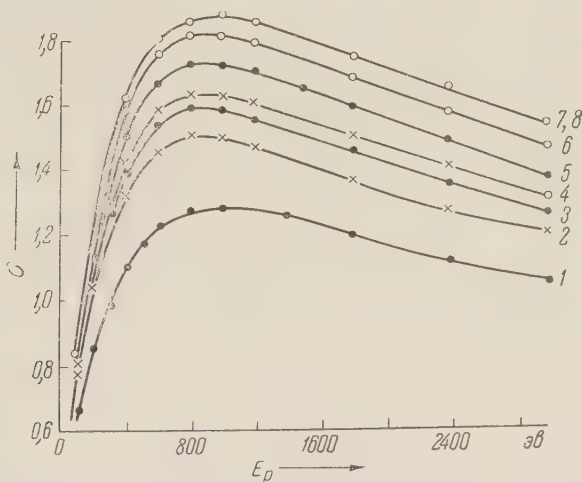


Рис. 3. Кривые зависимости $\sigma(E_p)$ при напылении Pt на висмутовую подложку. 1 — чистый Bi; 2 — $d = 1,1$ атомных слоев; 3 — $d = 2,2$; 4 — $d = 3,3$; 5 — $d = 5,5$; 6 — $d = 7,7$; 7 — $d = 10$; 8 — $d = 11$

толщине $d = \lambda_2 = 7,5$ атомных слоев Bi, а σ_{Pt} — при $d = \lambda_2 = 10$ атомных слоев Pt. При этом дело здесь не в том, что $\Delta\sigma = \sigma_{Pt} - \sigma_{Bi}$ ($1,55 - 1,07 = 0,48$ при $E_p = 3000$ эв) относительно невелика⁽⁴⁾, ибо при напылении Pt на бериллиевую подложку понадобилась толщина слоя Pt $d \sim 150$ атомных слоев, чтобы изменить σ от 1,05 до 1,5 при $E_p = 3000$ эв.

Таким образом, методы «эквивалентной» и «нулевой» подложек дают для Bi одинаковые значения λ_2 .

Приведенные для Bi, Pt, Ag и Be значения λ_2 порядка 10 атомных слоев, возможно, все же завышены вследствие недостаточной сплошности и однородности столь тонких слоев, полученных даже при $t = -180^\circ$.

6. Из полученных экспериментальных данных, частично изложенных в данной статье, следует, что механизм вторичной электронной эмиссии можно представлять следующим образом. Первичный электрон, врываясь в металл, непосредственно создает небольшое количество вторичных. Глубина проникновения первичных l во много раз больше зоны выхода вторичных λ_2 . Например, для $E_p = 3000$ эв $l_{Be} \geq 1000$ атомных слоев, $l_{Pt} \geq 200$ атомных слоев. По мере продвижения первичных электронов в глубь металла возникает все большее количество неупруго рассеянных электронов, часть которых (η) выходит наружу. Медленные вторичные электроны ($E_2 \leq 10 \div 15$ эв) выходят из тонкого приповерхностного слоя λ_2 порядка 10 атомных слоев и генерируются в основном неупруго рассеянными электронами, т. е. по существу являются «третичными».

Ленинградский государственный
педагогический институт

Поступило
17 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Н. Добрецов, Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, № 9 (1956); J. L. H. Jonker, Phil. Res. Rep., **7**, 1 (1952); A. J. Dekker, Physica, **21**, 29 (1955); Phys. Rev., **94**, 1179 (1954); Г. Брюининг, Физика и применение вторичной электронной эмиссии, 1958, стр. 85. ² Л. Н. Добрецов, Т. Л. Мацкевич, ЖТФ, **27**, 734 (1957). ³ E. J. Sternglass, Phys. Rev., **95**, 345 (1954). ⁴ А. Е. Кадышевич, ЖЭТФ, **15**, 651 (1945).

Академик АН УССР А. П. КОМАР и Ю. С. КОРОБОЧКО

О ДВУХ ПРОЦЕССАХ, СПОСОБСТВУЮЩИХ ЗАХВАТУ ЭЛЕКТРОНОВ В БЕТАТРОННЫЙ РЕЖИМ УСКОРЕНИЯ

Разными авторами предложено несколько механизмов захвата электронов в бетатроне (¹⁻⁴) и др.). Следует, по нашему мнению, обратить внимание еще на два эффекта, которые могут весьма значительно изменять амплитуды радиальных колебаний электронов, способствуя захвату некоторой их части.

Первый эффект иллюстрируется на рис. 1, изображающем траекторию электронного пучка в камере на протяжении одного периода радиальных колебаний. Необходимые пояснения даны в подписи к рисунку.

Очевидно, что на электрон, инжектируемый по направлению к наружной стенке камеры и движущийся по траектории *b*, будет действовать сила со стороны оставшейся части пучка. На протяжении первого, а также последующих нечетных полупериодов радиальных колебаний эта сила будет действовать по направлению к наружной стенке камеры; на протяжении второго, а также последующих четных полупериодов — к внутренней. Соответственно эффективная мгновенная орбита для нечетных полупериодов будет смещена по направлению к наружной стенке камеры, для четных — по направлению к внутренней (рис. 1). Таким образом, мгновенная орбита, около которой происходят радиальные колебания, будет иметь вид периодической кривой с периодом, равным периоду радиальных колебаний. В этих условиях траектория электрона исказится, как показано на рисунке (траектория *b'*). Иными словами, амплитуда радиальных колебаний электрона, испускаемого по направлению к наружной стенке камеры, будет монотонно уменьшаться.

Легко убедиться, проведя аналогичное рассуждение, что для электрона, испускаемого по направлению к внутренней стенке, будет иметь место монотонное возрастание амплитуды. Грубая оценка относительного изменения амплитуды за один оборот электрона в камере приводит к результату

$$\frac{\Delta^2 r}{\Delta r_0} = \alpha \frac{\delta \rho \Delta r_0}{\rho_2} \sqrt{1 - n \pi}, \quad (1)$$

где Δr_0 — начальная амплитуда, принятая нами равной полуширине камеры; $\alpha = I_{\text{пч}}/I_{\text{пр}}$ — отношение тока в пучке к предельному току; ρ — ширина

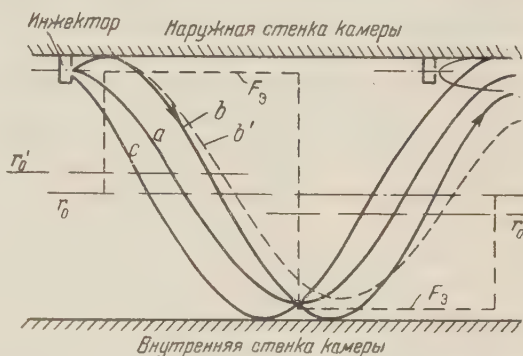


Рис. 1. r_0 — равновесная орбита; *a* — траектория, соответствующая оси электронного пучка; *b* и *c* — траектории, соответствующие границам пучка электронов; r_0' и r_0'' — смещенные мгновенные орбиты; F_3 — F_3 — предположительная кривая электрической силы, действующая на электроны, вылетающие из индуктора по траектории *b*

пучка в радиальном направлении; Δr — расстояние от рассматриваемого электрона до оси пучка (две последние величины соответствуют месту пучности электронного пучка).

Для $\alpha=0,05$, $\Delta r_0=3$ см, $\Delta r=r=1$ см получим $\Delta^2 r / \Delta r_0 = 0,28$. Так как электрон, инжектируемый в камеру, при $H = \text{const}$ делает в среднем до 4—5 оборотов ⁽⁴⁾, уменьшение амплитуды может быть весьма значительным.

С точки зрения описанного эффекта благоприятные условия для захвата имеют место для электронов, испускаемых инжектором по направлению к наружной стенке камеры.

Наряду с рассмотренным выше эффектом взаимодействия электронов в пределах пучка, должно иметь место также взаимодействие между пучками, совершающими последовательные обороты. На это взаимодействие указывалось в работе ⁽⁵⁾. Исходя из факта, что электроны в среднем делают в камере значительное число оборотов ⁽⁴⁾, можно полагать, что пучок сохраняет лентообразную форму на протяжении ряда оборотов. В этих условиях на электрон будет действовать сила, меняющаяся во времени весьма сложным образом и приводящая как к увеличению, так и к уменьшению амплитуды радиальных колебаний.

Если принять, что в камере одновременно существуют \bar{N} витков тока, где \bar{N} — среднее число оборотов электрона, то грубая оценка относительного изменения амплитуды приводит к результату:

$$\frac{\Delta^2 r}{\Delta r_0} = 4\pi k \alpha \sqrt{2(\bar{N}-1)} \sqrt{1-n}, \quad (2)$$

где k — некоторое эффективное число оборотов, на протяжении которого действует указанная сила.

Приняв $\Delta^2 r / \Delta r_0 = 0,28$, $\bar{N}=5$, $\alpha=0,05$ и $n=0,67$, получим $k=0,27$. Этот результат означает, что для существенного изменения амплитуд радиальных колебаний электрона достаточно существования резкой неоднородности в распределении объемного заряда на протяжении $\sim 0,3$ оборота электрона, т. е. $\sim 120^\circ$. Таким образом, первый эффект сводится к монотонному изменению амплитуд радиальных колебаний электронов, инжектируемых по направлению к наружной стенке камеры, за счет взаимодействия, имеющего место в пределах пучка, а второй эффект — к рассеянию электронов на неоднородностях в распределении объемного заряда, возникающих за счет того, что пучок сохраняет приблизительно лентообразную структуру на протяжении ряда оборотов.

Поступило
1 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Kerst, Rev. Sci. Instr., 21, 462 (1951). ² S. E. Barden, Proc. Phys. Soc., 64, B, 85 (1951). ³ В. Н. Логунов, С. С. Семенов, ЖЭТФ, 33, 1513 (1957). ⁴ Ю. С. Коробочко, ЖТФ, 27, 1603 (1957). ⁵ Ю. С. Коробочко, ЖТФ, 27, 745 (1957).

Ш. Ш. РАСКИН

О СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ SbCl_3 и SnCl_4

(Представлено академиком А. Н. Терениным 21 VII 1958)

Исследование спектров комплексных соединений представляет в случае комплексов с галогенидами металлов существенный интерес и для теории каталитических процессов ⁽¹⁾. Поэтому было предпринято исследование соединений, содержащих SbCl_3 . Часть полученных результатов была опубликована ранее ^(2, 3).

В этой работе излагаются результаты изучения спектров кристаллов комплексов нафталина и дифенилового эфира с SbCl_3 ($2\text{SbCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ и $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$)*. Исследование этих соединений представляло известные трудности. Например, соединение SbCl_3 с нафталином у нас всегда имело желтую окраску, что, конечно, затрудняло получение полноценного спектра этого соединения и, может быть, наши данные недостаточно полны, особенно вблизи линии возбуждения (4358 Å).

Частоты спектров комбинационного рассеяния исследованных соединений представлены в табл. 1. Как видно из этих данных, в спектрах комплексов имеется ряд характерных изменений по сравнению со спектрами компонент: во-первых, наблюдается заметное перераспределение интенсивности и смещение частот; во-вторых, появляются в разных областях спектра новые линии и происходит расщепление некоторых частот спектра компонент комплексов. Эти особенности были отмечены нами ранее при изучении спектров соединений SbCl_3 с бензолом и рядом его производных ⁽³⁾. Прежде всего укажем, что и в случае соединений SbCl_3 с нафталином и дифениловым эфиром происходит понижение частот C—C и в этой же области появляются новые линии. Как и ранее, мы склонны считать это свидетельством того, что эти комплексы образуются при участии π -электронов**. Далее, имеются изменения и в области частот C—H, особо заметные в случае комплекса $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$.

Особо остановимся на усложнении спектра в области валентных частот SbCl_3 . Так, например, в спектре комплекса $2\text{SbCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ в этой области имеются 4 частоты, в то время как в спектре чистого SbCl_3 в кристаллическом состоянии наблюдаются две частоты: 313 и 349 cm^{-1} . Первая частота вследствие симметрии молекулы дважды вырождена. В случае снятия вырождения у молекулы SbCl_3 не могут иметь места более 3 частот. Между тем, мы видели выше, что в случае образования комплексов наблюдается большее число линий. Как уже сообщалось ⁽³⁾, подобное явление имеет место и в спектрах других соединений SbCl_3 .

Причину появления новых линий в области валентных частот SbCl_3 нельзя свести только к деформации молекул, как это делал в свое время

* В получении спектров комбинационного рассеяния кристаллов принимала участие Л. Н. Мухина.

** Возможно, это дает дополнительное подтверждение предположению М. Усановича ⁽⁵⁾ о том, что в случае дифенилового эфира, в отличие от эфиров жирного ряда, кислород не принимает участия в образовании комплекса.

Бриглеб при объяснении спектра SnCl_4 в комплексах ⁽⁴⁾. Таким образом, очевидно, можно объяснить появление только 3 линий.

Это усложнение спектра не может быть связано со второй компонентой комплексов, так как у некоторых соединений спектры компонент не перекрываются (например, у $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$). Эти изменения не связаны, как показывает опыт, со стехиометрическим составом комплекса ⁽³⁾ и не вызваны в основном кристаллической решеткой, так как в спектрах некоторых комплексных соединений в расплавленном состоянии обнаружены полосы вместо резких линий кристалла в области колебаний SbCl_3 . Это размывание заметно даже в спектрах слабых растворов и проявляется там, где в спектре кристаллов появляются в этой области новые частоты*.

Таблица 2

Частоты спектров комбинационного рассеяния кристаллов комплексов
 $2\text{SbCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ и $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ (кристалл)	$2\text{SbCl}_3 \cdot$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ (кристалл)	$2\text{SbCl}_3 \cdot$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	C_{10}H_8 (°)	$2\text{SbCl}_3 \cdot$ C_{10}H_8	C_{10}H_8 (°)	$2\text{SbCl}_3 \cdot$ C_{10}H_8
21 (5)	23 (3)	874 (1)	868 ($1/2$)		31 (4)	1258 (2)	
39 (3)	40 (7)	942 ($1/2$)	939 (0)		41 (4)	1280 ($1/2$)	
	48 (1)		995 (6)		47 (1)		1303 ($<1/2$)
69 (4)	66 (4)		1001 ($1/2$)		77 (2)	1324 ($1/2$)	
	88 (3)	1005 (7)	1006 (0)		141 (5)	1380 (20)	1377 (10)
100 (6)	126 (3)	1020 (3)	1018 (5)		162 (4)	1438 (1)	1447 (1)
	143 (5)	1076 (1)	1068 ($<1/2$)	191 (1)	316 (7)	1462 (6)	1462 (1)
	162 (2)	1160 (1)	1152 (2)		346 (9)	1576 (6)	1570 (7)
223 (1)	222 (1)		1160 (3)	395 (2)	353 (3)		1587 ($1/2$)
	243 (1)		1188 ($1/2$)	512 (10)	508 (4)		1605 ($1/2$)
254 (1)		1195 (4)	1195 (4)	726 (1)		1625 (1)	1636 (2)
309 ($1/2$)	314 (3)		1384 (1)	762 (10)	764 (5)	3004 (1)	
	326 (7)		1417 (2)	778 (1)		3027 (0)	
	336 ($1/2$)		1435 ($1/2$)	940 (1)	948 ($<1/2$)	3055 (10)	3051 (8)
	341 (10)		1458 (1)	1022 (10)	1025 (2)		3065 (8)
	350 (5)	1592 (3)	1580 (3)		1062 ($<1/2$)	3244 (2)	
616 ($1/2$)	612 ($1/2$)		1596 (3)	1146 (4)	1146 (1)		
746 (2)	744 (2)	1603 (3)		1168 (2)			
	761 ($<1/2$)	3059 (4)	3053 (4)		1185 ($<1/2$)		
798 (1)	796 (1)	3068 (4)	3073 (7)		1215 ($<1/2$)		
841 ($1/2$)	841 ($1/2$)			1240 (2)	1241 (1)		

Появление этих новых частот, по-видимому, также не связано со следствием H_2O , так как проведенными опытами показано, что, например, у системы $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в жидком состоянии не имеет места ни появление новых частот, ни размывание линий, в то время как в слабых растворах SbCl_3 в C_6H_6 размытие линий валентных колебаний отчетливо проявляется*.

Таким образом, следует считать, что новые частоты в области валентных колебаний SbCl_3 вероятнее всего следует приписать в случае исследованных в данной работе соединений, как и в других случаях, исследованных нами, новым связям, образуемым SbCl_3 с молекулами вторых комплексов.

Представляет интерес вопрос, имеет ли место подобный эффект в спектрах других соединений галогенидов металлов. Предварительное исследование спектра комбинационного рассеяния одного из кристаллогидратов SnCl_4 ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в твердом состоянии показало, что в его спектре имеются резкие линии, которые в спектре переохлажденного расплава смещены и сильно размыты. В спектре переохлажденного расплава $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ найдены следующие 5 частот: 99; 155; 228; 280 и 335 см^{-1} .

Далее, в спектре твердого кристаллогидрата в области частот водородной связи обнаружены две резкие линии 3515 и 3545 см^{-1} . Аналогичная кар-

* Это размытие линий имеет место лишь в той области концентраций SbCl_3 , где, согласно Б. Н. Меншуткину ⁽⁷⁾, доказано существование комплекса.

гина в той же области частот была обнаружена в случае кристалла комплекса $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (³), где была найдена резкая линия с частотой 3530 см^{-1} , в то время как у чистого фенола имеется широкая полоса водородной связи ($\sim 300\text{ см}^{-1}$), лежащая в области $3200\text{—}3400\text{ см}^{-1}$. Эти факты, по-видимому, можно объяснить разрывом водородной связи при образовании комплекса.

В настоящее время нами предпринято дальнейшее изучение спектров кристаллогидратов SnCl_4 , а также спектров комплексов SnCl_4 и других галогенидов металлов с различными органическими соединениями.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
2 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин, Вестн. ЛГУ, № 11, 143 (1953). ² Ш. Ш. Раскин, ДАН, 100, № 3, 485 (1955). ³ Ш. Ш. Раскин, Оптика и спектроскопия, 1, в. 4, 516 (1956).
⁴ G. Briegleb, W. Laupre, Zs. Phys. Chem., Abt. B, 35, 42 (1937). ⁵ М. Усанович, ЖОХ, 2, № 6, 443 (1932). ⁶ К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, 1952. ⁷ Б. Н. Меншуткин, О влиянии заместителей на некоторые реакции бензола и его замещенных производных, 1912.

В. Н. РОЖАНСКИЙ

О МЕХАНИЗМЕ РАЗВИТИЯ ЗАРОДЫШЕВЫХ ТРЕЩИН В КРИСТАЛЛАХ ПРИ ИХ ПЛАСТИЧЕСКОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 14 VII 1958.)

При пластической деформации в твердых телах идут процессы развития и залечивания большого числа зародышевых микротрещин, которые при соответствующих условиях могут дать начало возникновению трещины разрушения. Наиболее общая форма таких линзоподобных микротрещин была описана П. А. Ребиндером в связи с разработанной им теорией действия поверхностно-активной среды на механические свойства твердых тел ⁽¹⁾.

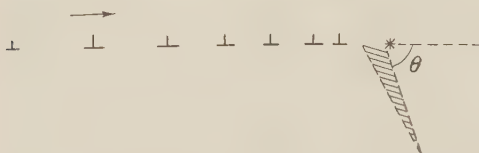


Рис. 1. Схема развития зародышевой трещины во главе скопления дислокаций (Мотт, Стро)

дальнейшее развитие в работах Стро ⁽⁴⁾, заключается в образовании трещины во главе скопления дислокаций. Наибольшие нормальные напряжения во главе такого скопления расположены на прямой, составляющей угол $\theta \sim 70^\circ$ с направлением скольжения, в связи с чем предполагается развитие трещины именно в этом направлении (рис. 1).

Другой механизм развития трещины в плоскости скольжения при частичной аннигиляции дислокаций противоположных знаков ($n^+ \neq n^-$), движущихся в близко расположенных параллельных плоскостях скольжения, был предложен Фудзита ^(5, 6). В ряде работ ^(7, 8) развиваются представления о возможности формирования трещины в плоскости скольжения на основе объединения вакансий, возникающих в кристалле при пересечении дислокаций, что, однако, не может быть связано с наблюдавшимся нами понижением скачков электросопротивления при скачкообразной деформации ^(9, 10).

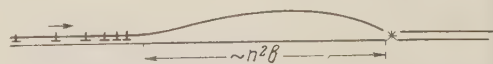
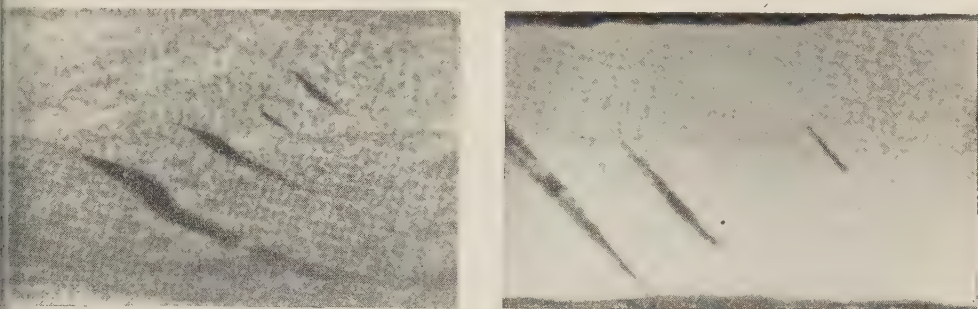


Рис. 2. Схема развития зародышевой трещины в плоскости скольжения

По-видимому, более вероятным является иной механизм развития трещин в плоскости скольжения, который играет особенно большую роль в случае совпадения плоскостей скольжения и спайности. При описании расположения атомов в районе ядра краевой дислокации обычно рассматривается главным образом искривление плоскостей, перпендикулярных вектору Бюргерса, и не принимается во внимание искривление атомных плоскостей, параллельных плоскости скольжения. А между тем, в особенности при образовании скоплений краевых дислокаций, изгиб этих плоскостей весьма существенен и может привести к развитию свободной поверхности в плоскости скольжения. При этом формируется полость (см. рис. 2),

обладающая большим вектором Бюргерса. Такая полость, с одной стороны, может послужить началом развития трещины разрушения в результате концентрации на ней напряжений, а с другой стороны, может увеличиваться за счет слияния с ней единичных дислокаций, движущихся в плоскости развития полости.

Особенно ярко этот эффект проявляется у амальгамированных монокристаллов цинка ⁽¹¹⁾, у которых трещины развиваются всегда в плоскости базиса. Резкое падение свободной поверхностной энергии развивающихся поверхностей раздела способствует в этом случае образованию трещин разрушения, пересекающих все сечение кристалла (рис. 3).



А

Б

Рис. 3. Трещины, развивающиеся в плоскостях скольжения на амальгамированном монокристалле цинка. А — поверхность кристалла, Б — шлиф. 100× (по данным Н. В. Перцова)

Такой механизм развития зародышевых трещин весьма напоминает способ развития сдвигообразования в анизотропных телах по А. В. Степанову ⁽¹²⁾, а также соответствует форме искривления плоскостей скольжения, исследованной С. Т. Конобеевским и А. Н. Ельниковым ⁽¹³⁾.

Стро ⁽⁴⁾ показал в линейном приближении, что зародышевая трещина, возникающая вследствие скопления n дислокаций с вектором Бюргерса b , образует устойчивую полость размером

$$c \approx n^2 b. \quad (1)$$

Легко видеть, что размер равновесной трещины в направлении вектора Бюргерса значительно больше, чем размер трещины, возникающей по схеме Мотта (клин с основанием nb в плоскости скольжения).

По расчетам Нейбера ⁽¹⁴⁾, при приложении касательного напряжения τ_0 максимальные нормальные напряжения развиваются у концов трещины и равны

$$\sigma_{\max} = \frac{3}{2} \tau_0 \left(\sqrt{\frac{c}{\rho}} + 2 + \frac{1}{\sqrt{c/\rho}} \right), \quad (2)$$

где радиус кривизны у концов трещины $\rho \sim b/2$. Таким образом:

$$\sigma_{\max} = \frac{3}{2} \tau_0 \left(n \sqrt{2} + 2 + \frac{1}{n \sqrt{2}} \right) \approx \tau_0 (2n + 3). \quad (3)$$

При $n \sim 500$ на поверхности трещины у предела текучести развиваются напряжения порядка теоретических значений прочности межатомных связей. При этом критический размер зародышевой трещины определится из $\sim n^2 b \sim 5 \cdot 10^{-3}$ см (для Zn), что удовлетворительно согласуется с величиной, определенной из экспериментальных результатов ⁽¹⁵⁾.

Наиболее существенным обстоятельством является соотношение между величиной деформационного скачка, возникающего при захлопывании такой трещины, и величиной трещины. Если принять формулу Стро (16) для изменения электросопротивления в результате образования трещин

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{1}{4} \pi c^2 N, \quad (4)$$

где N — число микротрещин, пересекающих единичную площадку, параллельную направлению тока, то можно выразить зависимость $\Delta \rho / \rho$ от δl в виде

$$-\frac{\Delta \rho}{\rho} = -\frac{\Delta R}{R} = \frac{k^4 \pi \delta l^4 N \sin \chi_0}{4 b^2 \cos^4 \chi_0},$$

где k — отношение числа дислокаций, сформировавших полость, к числу всех дислокаций скопления, а зависимость от ориентировки кристалла (χ_0) носит условный характер.

Для величины q , вычисляемой из экспериментальных значений, при этом должно наблюдаться понижение, обусловленное залечиванием зародышевых трещин:

$$-\Delta q = -\frac{\Delta \delta R l}{2 \delta l R} = \frac{k^4 \pi \delta l^3 \sin \chi_0}{8 b^2 \cos^4 \chi_0 S}. \quad (5)$$

Именно такая зависимость отвечает наблюдавшемуся нами понижению удельного электрического сопротивления при элементарных деформационных скачках (17) (рис. 3). При больших сложных скачках наблюдается постоянство

Таблица 1

Величина скачка $\delta l = \frac{nb}{k}$ в Å	Размер трещины $c = \frac{\pi^2 b^2}{8\pi(1-\nu)\sigma} \approx n^2 b$ при $k \sim 0,2$ в м	Экспериментальн. знач. c , рассчитан. по формуле $c = \sqrt{\frac{-4 \Delta \rho}{\pi \sin \chi_0 N}}$ в м
1000	8	8
750	5	6
500	2	—
375	1	—

гиба значений q . При $\delta l = 500$ Å — $\Delta q \approx 0,02$, если k остается по-прежнему равным 0,2. Эти значения соответствуют концу перегиба. Общий ход наблюдаемой зависимости $q(\delta l)$, таким образом, вполне соответствует представлению о развитии в монокристаллах микротрещин, лежащих в плоскости скольжения. Некоторое повышение значений q в области малых δl , по-видимому, связано с тем, что в эту область попадают скачки, связанные с формированием, а не с захлопыванием зародышевых трещин.

Оценка размеров микротрещин, захлопывающихся при соответствующих деформационных скачках, из теоретических соображений, а также из экспериментальных данных приведена в табл. 1.

Экспериментальные результаты для величины c и весь ход значений q весьма удовлетворительно совпадают с теоретическими расчетами; при этом перегиб кривой значений величины q , по-видимому, объясняется тем, что при малой величине скопления во главе его не способна сформироваться микротрещина, а в основном — зависимостью между числом

Δq , что определяется постоянством среднего значения δl для скачков, из которых складывается составной деформационный скачок.

В области элементарных скачков наблюдается зависимость $q \sim \delta l^3$. Максимальный элементарный скачок можно определить по формуле (5). Из значения $-\Delta q = 0,25$ определяется $\delta l \approx 800$ Å при $k = 0,2$ — это значение соответствует началу перегиба.

Рис. 4. Зависимость экспериментальных значений величины q от размера деформационного скачка. 1 — область элементарных скачков, 2 — область составных скачков

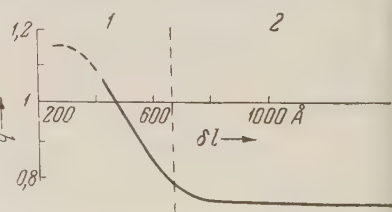


Рис. 4. Зависимость экспериментальных значений величины q от размера деформационного скачка. 1 — область элементарных скачков, 2 — область составных скачков

ислокаций, образующих полое ядро (nb), и величиной этого ядра (n^2b) (рис. 4).

Автор пользуется случаем принести глубокую благодарность В. Л. Ринденбому за ценные замечания при обсуждении этой работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн., посвящен. 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Изд. АН СССР, 1, 1947, стр. 123. ² N. F. Mott, Phil. Mag., 43, 1151 (1952). ³ N. F. Mott, J. Phys. Soc. Japan, 10, 650 (1955). ⁴ A. N. Stroh, Proc. Roy. Soc., A, 218, 391 (1953); A, 223, 404 (1954); A, 232, 548 (1955). ⁵ F. E. Fujita, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A, 6, 565 (1954). ⁶ F. E. Fujita, J. Phys. Soc. Japan, 11, 1201 (1956). ⁷ J. Fisher, Acta Met., 3, 109 (1955). ⁸ R. Green, Phys. Rev., 102, 376 (1956). ⁹ В. Н. Рожанский, Ю. З. Горюнов, Е. Д. Щукин, Физ. мет. и металловед., 3, 113 (1956). ¹⁰ В. Н. Рожанский, Ю. В. Горюнов, Н. В. Декартова, ЖФХ, 31, 882 (1957). ¹¹ В. Н. Рожанский, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, ДАН, 116, 769 (1957). ¹² А. В. Степанов, Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 271, 342 (1953). ¹³ А. Н. Ельников, ЖЭТФ, 8, 604 (1938). ¹⁴ Г. Нейбер, Концентрация напряжений, М.—Л., 1947. ¹⁵ В. Н. Рожанский, Усп. физ. наук, 65, № 3, 387 (1958). ¹⁶ A. N. Stroh, Phil. Mag., 2, 1 (1957). ¹⁷ Е. Д. Щукин, В. Н. Рожанский, Ю. В. Горюнов, ДАН, 115, 1101 (1957). ¹⁸ Е. Д. Щукин, Диссертация, М., 1958.

В. Г. СОЛОВЬЕВ

О ВОЗНИКНОВЕНИИ СВЕРХТЕКУЧЕГО СОСТОЯНИЯ АТОМНОГО ЯДРА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 29 VII 1958)

Известно ⁽¹⁾, что слабые взаимодействия электронов с равными и противоположными импульсами вблизи поверхности Ферми приводят к появлению сверхпроводимости металла. Сверхпроводящее состояние является энергетически более выгодным, чем состояние полностью вырожденной ферми-газа, которое назовем нормальным. Основываясь на некотором сходстве ферми-систем ядра и металла ⁽²⁾, рассмотрим взаимодействия нуклонов в сложных ядрах и исследуем возможность появления такого состояния атомного ядра, которое будет энергетически более низким, чем нормальное состояние. Это состояние назовем сверхтекучим состоянием атомного ядра.

Исследование возникновения сверхтекучего состояния атомного ядра проведем с помощью вариационного принципа, предложенного Н. Н. Боголюбовым ⁽³⁾, являющегося обобщением известного метода Фока ⁽⁴⁾, и с помощью математических методов, развитых в ⁽¹⁾.

Основываясь на оболочечной модели ядра и имея в виду средние и тяжелые ядра, рассмотрим слабые взаимодействия ⁽⁵⁾ протонов (или нейтронов) находящихся на одной и той же оболочке вблизи энергии поверхности Ферми. Состояние протона будем характеризовать набором квантовых чисел, определяющих оболочку, и квантовым числом m проекции момента на ось симметрии ядра. Считаем, что поле ядра несколько отклоняется от центрально-симметричного, поэтому не будет энергетического вырождения по m .

Рассмотрим только ту часть гамильтониана, которая описывает взаимодействие протонов, находящихся на одной и той же оболочке, а именно:

$$H = \sum_{s, m, \sigma} \{E(s, \sigma m) - E_F\} a_{m\sigma}^+(s) a_{m\sigma}(s) + \\ + \frac{1}{2N} \sum_{\substack{s, \sigma_1, \sigma_2, m_1, m_2, m'_1, m'_2 \\ (m_1+m_2=m'_1+m'_2; m_1+m'_1)}} J(s | \sigma_1 m_1, \sigma_2 m_2; \sigma_1 m'_1, \sigma_2 m'_2) a_{m_1 \sigma_1}^+(s) a_{m_2 \sigma_2}^+(s) a_{m'_2 \sigma_2}(s) a_{m'_1 \sigma_1}(s), \quad (1)$$

где N — число уровней; $\sigma = \pm 1$ характеризует знак m ; остальные обозначения даны в ⁽⁵⁾. Функция $J(s | m_1, m_2; m'_1, m'_2)$ является действительной и обладает следующими свойствами:

$$J(s | m'_1, m'_2; m_1, m_2) = J(s | m_1, m_2; m'_1, m'_2), \\ J(s | -m_1, -m_2; -m'_1, -m'_2) = J(s | m_1, m_2; m'_1, m'_2).$$

Совершим каноническое преобразование ферми-амплитуд

$$a_{m, \sigma}(s) = u_m(s) \alpha_{m, -\sigma}(s) + \sigma v_m(s) \alpha_{m\sigma}^+(s), \quad (2)$$

ичем

$$\eta_m(s) = u_m(s)^2 + v_m(s)^2 - 1 = 0. \quad (3)$$

Найдем среднее значение H по новому вакуумному состоянию c_0 , $\alpha_{m0}c_0=0$, именно:

$$\begin{aligned} \bar{H} = & 2 \sum_{s, m} \{E(s, m) - E_F\} v_m(s)^2 + \\ & + \frac{1}{N} \sum_{\substack{s, m, m' \\ m \neq m'}} \{J(s|m, -m; m', -m') u_m(s) v_m(s) u_{m'}(s) v_{m'}(s) - \\ & - J(s|m, m'; m', m) v_m(s)^2 v_{m'}(s)^2\} \equiv \mathcal{G}(u, v), \end{aligned} \quad (4)$$

ичем

$$E(s, m) = E(s, -m).$$

Определим u, v из условия минимума $\mathcal{G}(u, v)$ при наличии дополнительного условия (3). Получаем

$$(s) u_m(s) v_m(s) + \frac{u_m(s)^2 - v_m(s)^2}{2N} \sum_{m'} J(s|m, -m; m', -m') u_{m'}(s) v_{m'}(s) = 0, \quad (5)$$

$$\xi_m(s) = E(s, m) - E_F - \frac{1}{N} \sum_{m'} J(s|m, m'; m', m) v_{m'}(s)^2. \quad (6)$$

Уравнение (5) допускает решение $u_m(s) = 1 - \theta_F(s, m)$, $v_m(s) = \theta_F(s, m)$, которое соответствует нормальному состоянию. Функция $\theta_F(s, m) = 1$, если $s, m) < E_F$, и $\theta_F(s, m) = 0$, если $E(s, m) > E_F$.

Вводим новую неизвестную функцию

$$C_m(s) = \frac{1}{N} \sum_{m'} J(s|m, -m; m', -m'),$$

связанную с $u_m(s)$ и $v_m(s)$ следующим образом:

$$u_m(s)^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\xi_m(s)}{\tilde{\varepsilon}_m(s)} \right], \quad v_m(s)^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\xi_m(s)}{\tilde{\varepsilon}_m(s)} \right]$$

и получаем для $C_m(s)$ уравнение

$$C_m(s) = -\frac{1}{N} \sum_{m'} J(s|m, -m; m', -m') \frac{C_{m'}(s)}{\sqrt{C_{m'}(s)^2 + \xi_{m'}(s)^2}}. \quad (7)$$

Рассмотрим взаимодействие протонов, находящихся на оболочке $s = s_0$, энергия $E(s_0, m)$ которой близка к энергии поверхности Ферми, т. е. $- \Delta \leq E(s_0, m) \leq E_F + \Delta$, причем $\Delta \ll E_F$. Перейдем в (7) от суммы к интегралу; получим

$$C_m(s_0) = -\frac{1}{2} \int_{m_1}^{m_2} dm' J(s_0|m, -m; m', -m') \frac{C_{m'}(s_0) \rho(m')}{\sqrt{C_{m'}(s_0)^2 + \xi_{m'}(s_0)^2}}, \quad (7')$$

ичем $E(s_0, m_1) = E_F - \Delta$, $E(s_0, m_2) = E_F + \Delta$, $E(s_0, m_0) = E_F$.

Для того чтобы получить асимптотическую форму решения (7') при малых J , перейдем к приближенному уравнению

$$C_m(s_0) = \rho(m_0) \ln \frac{C_{m_0}(s_0)}{\mu} C_{m_0}(s_0) \frac{J(s_0|m, -m; m_0, -m_0)}{\{d\xi_{m'}(s_0)/dm'\}_{m'=m_0}} +$$

$$\frac{1}{2} \int_{m_1}^{m_2} dm' \ln \frac{|E(s_0, m') - E_F|}{\mu} \frac{d}{dm'} \left[J(s_0|m, -m; m', -m') \frac{C_{m'}(s_0) \rho(m')}{d\xi_{m'}(s_0)/dm'} \right], \quad (8)$$

которое при малых J асимптотически совпадает с (7'). Приближенное решение (8) при малых $C_m(s_0)$ найдем в следующем виде:

$$C_m(s_0) = \omega \frac{J(s_0 | m, -m; m_0, -m_0)}{J(s_0 | m_0, -m_0; m_0, -m_0)} \exp \left[\frac{1}{\rho(m_0)} \left\{ \frac{d\xi_{m'}(s_0)}{dm'} \right\}_{m'=m_0} \right], \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} \ln \frac{\omega}{\mu} &= \int_{m_1}^{m_2} dm' \left\{ \frac{d\xi_m(s_0)}{dm} \right\}_{m=m_0} \ln \frac{|E(s_0, m') - E_F|}{\mu} \frac{1}{\rho(m_0)} \times \\ &\times \frac{d}{dm'} \left[\left(\frac{J(s_0 | m_0, -m_0; m', -m')}{J(s_0 | m_0, -m_0; m_0, -m_0)} \right)^2 \frac{\rho(m')}{d\xi_{m'}(s_0)/dm'} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Из проведенных вычислений видно, что для получения асимптотики сверхтекучего состояния атомного ядра из всего взаимодействия $J(s | m_1, m_2; m'_1, m'_2)$ протонов, находящихся на одной и той же оболочке, существенна лишь небольшая часть ее, а именно $J(s_0 | m - m; m', -m')$, т. е. существенны лишь взаимодействия протонов с равными и противоположными проекциями момента на ось симметрии ядра. Остальную часть взаимодействий протонов на оболочке следует учитывать по теории возмущений.

Таким образом, наше исследование подтверждает законность вычисления в (6), проведенных с взаимодействием $J(s | m, -m; m', -m')$. В (6) показано, что энергия первого возбужденного состояния отделена от основного сверхтекучего состояния щелью

$$\Delta E \sim 2\omega \exp \left[- \frac{1}{J(s_0 | m_0, -m_0; m_0, -m_0)} \left\{ \frac{d\xi_{m'}(s_0)}{dm'} \right\}_{m'=m_0} \right] \quad (11)$$

и что сверхтекучее состояние, отделенное от нормального состояния щелью, является энергетически более выгодным.

Приведенное исследование, подтверждая соображения, высказанные в (2), свидетельствует о том, что с помощью появления сверхтекучего состояния атомного ядра можно объяснить энергетическую щель между основным и первым одночастичным возбужденным состояниями в тяжелых четных ядрах. Заметим, что в нечетных ядрах энергетической щели не будет, а при возбуждении будут наблюдаться переходы внутри внешней оболочки.

В заключение выражаю глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за постоянный интерес к работе и ценные замечания.

Объединенный институт
ядерных исследований

Поступило
17 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков, Новый метод в теории сверхпроводимости, Изд. АН СССР, 1958. ² А. Bohr, B. R. Mottelson, D. Pines, Phys. Rev. (в печати). ³ Н. Н. Боголюбов, ДАН, 119, 244 (1958). ⁴ В. А. Фок, Zs.f. Phys., 61, 126 (1930). ⁵ В. Г. Соловьев, ДАН, 123, № 3 (1958). ⁶ В. Г. Соловьев, ЖЭТФ, 35, 823 (1958).

А. С. ГУРВИЧ, В. И. ТАТАРСКИЙ и Л. Р. ЦВАНГ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕРЦАНИЯ НАЗЕМНОГО ИСТОЧНИКА СВЕТА

(Представлено академиком Н. Н. Андреевым 17 VII 1958)

Явления мерцания и дрожания звезд и других источников излучения, находящихся как вне пределов земной атмосферы, так и внутри ее, привлекают в настоящее время значительное внимание в связи с вопросами наблюдательной астрономии и некоторыми вопросами радиометеорологии. Разработана довольно подробная теория этих явлений⁽¹⁻⁷⁾, опирающаяся на представление теории локально-изотропной турбулентности⁽⁸⁻¹¹⁾.

В случае, когда флуктуация показателя преломления n среды подчиняется «закону $2/3$ »^(10, 11, 7),

$$[n(\mathbf{r} + \vec{\rho}) - n(\mathbf{r})]^2 = C_n^2 \rho^{1/3} \quad (1)$$

где C_n^2 — некоторая постоянная величина, зависящая от $\text{grad } \bar{n}$ и от характеристик турбулентности) и когда выполняются условия $\lambda \ll l_0$, $\lambda^3 L \ll l_0^4$, $\rho_0 \ll \sqrt{\lambda L} \ll L_0$, $C_n^2 L l_0^{-1/3} \ll 1$ (где l_0 — внутренний, а L_0 — внешний масштабы турбулентности λ — длина волны и L — расстояние, проходимое волной в турбулентной среде^{*}), справедливы следующие выводы теории⁽⁵⁻⁷⁾:

1. Флуктуации интенсивности света распределены по логарифмически нормальному закону.

2. Дисперсия интенсивности I световой волны описывается формулой

$$\sigma^2 = [\ln I - \overline{\ln I}]^2 = 10,5 C_n^2 \lambda^{-7/6} L^{11/6}, \quad (2)$$

из которой следует, что $\sigma^2 \sim L^{11/6}$.

3. Корреляционная функция B_I флуктуаций логарифма интенсивности света в плоскости, перпендикулярной лучу, зависит от $\rho / \sqrt{\lambda L}$:

$$B_I = B_I\left(\frac{\rho}{\sqrt{\lambda L}}\right), \quad (3)$$

где ρ — расстояние между точками наблюдения, а масштаб корреляции имеет порядок $\sqrt{\lambda L}$ ^{**}.

4. Частотный спектр флуктуаций является функцией величины $f \sqrt{\lambda L} / v_n$, где f — частота и v_n — перпендикулярная к «лучу» составляющая средней

* В атмосфере $l_0 \sim 1$ см, $C_n^2 \sim 10^{-8} \div 10^{-9}$ см^{-1/3}, $L_0 \sim 10 \div 100$ м, поэтому для света указанные условия практически всегда выполняются, если $L \geq 200-500$ м.

** Содержащееся в⁽¹²⁾ утверждение, что радиус корреляции флуктуаций амплитуды волны всегда имеет порядок размера неоднородностей, справедливо лишь в том исключительном случае, когда $l_0 \approx L_0$ (именно этот случай и рассмотрен в⁽¹²⁾). В случае же, когда $l_0 \ll \sqrt{\lambda L} \ll L_0$, радиус корреляции флуктуаций амплитуды имеет порядок $\sqrt{\lambda L}$ независимо от выбора корреляционной функции флуктуаций показателя преломления.

скорости ветра:

$$fW(f) = F \left(\frac{f \sqrt{\lambda L}}{v_n} \right). \quad (4)$$

Здесь $W(f)$ — нормированная условием $\int_0^\infty W(f)df = 1$ спектральная плотность флуктуаций интенсивности, являющаяся преобразованием Фурье коэффициента автокорреляции флуктуаций I .

Все эти зависимости проверялись экспериментально. Эксперименты проводились в 1956—1957 гг. в районе пос. Цимлянского над очень ровным участком степи*. От источника модулированного света на высоте порядка 2 м над землей распространялся слабо расходящийся пучок света по направлению к приемнику света. Расстояние L между ними принимало значения 250; 500; 1000 и 2000 м. Через две диафрагмы диаметром 2 мм, расстояние ρ между которыми могло меняться от 5 до 500 мм, свет попадал на фотоумножители ФЭУ-19. Напряжения с выхода ФЭУ усиливались резонансными усилителями с полосой пропускания порядка 2000 гц и детектировались.

Напряжения V_1 и V_2 на выходах детекторов, пропорциональные интенсивности света на диафрагмах, подвергались статистическому анализу при помощи специально разработанной аппаратуры, которая позволяла непосредственно измерять: а) \bar{V}_1 ; б) $[\bar{V}_1 - \bar{V}_1]^2$; в) частотный спектр флуктуаций; г) распределение вероятностей флуктуаций $V'_1 = V_1 - \bar{V}_1$; д) $(V'_1 - V'_1)^2 = D^2$. Последняя величина позволяла рассчитать коэффициент корреляции флуктуаций $R = 1 - D^2/2(\bar{V}_1 - \bar{V}_1)^2$.

Для возведения в квадрат использовались специально переделанные электродинамические вольтметры. Для частотного анализа был разработан специальный частотный анализатор с диапазоном от 0,05 до 1160 гц. Распределения вероятностей исследовались при помощи 25-канального анализатора. Аппаратура автоматически обеспечивала равенство $\bar{V}_1 = \bar{V}_2$.

Одновременно с измерениями мерцания производились измерения средней температуры и скорости ветра на высотах 0,5; 1; 2; 4; 8 и 12 м и направление ветра. На основе этих измерений можно определять характеристики турбулентного режима атмосферы (^{13,14}), которые использовались при анализе результатов измерений.

Результаты измерений

1. Функция распределения флуктуаций интенсивности света. Для проверки гипотезы о нормальности распределения эмпирические функции распределения строились в таком масштабе, в котором этот закон выражается прямой линией (один из таких графиков приведен на рис. 1). Было обработано около 100 эмпирических функций распределения. Все они удовлетворительно согласуются с гипотезой о логарифмически-нормальном законе распределения I . Используя этот закон, можно выразить величину $\sigma^2 = [\ln I - \ln \bar{I}]^2$, входящую в теорию (см. (2)), через экспериментально наблюдаемые величины

$$\sigma^2 = \ln \left[1 + \frac{(\bar{I} - I)^2}{\bar{I}^2} \right] = \ln \left[1 + \frac{(V_1 - \bar{V}_1)^2}{\bar{V}_1^2} \right]. \quad (5)$$

Формула (5) использовалась при дальнейшей обработке экспериментальных данных.

2. Зависимость величины мерцания от расстояния. В описываемых экспериментах не производились одновременные

* В измерениях принимала участие Л. В. Терентьева.

измерения σ^2 при различных значениях L . Поэтому прежде чем производить сопоставление значений σ^2 , полученных как при различных L , так и при различных метеорологических условиях, необходимо исключить последний фактор. Наиболее простым способом приведения данных наблюдений к одинаковым метеорологическим условиям является осреднение всех значений σ^2 , полученных при данном L и различных метеорологических условиях. Полученные таким образом значения приведены на рис. 2,

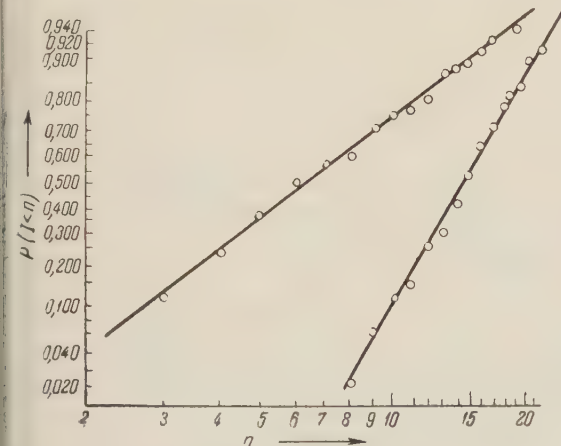


Рис. 1. Интегральное распределение вероятностей $P(I < n)$ интенсивности света. По оси абсцисс масштаб логарифмический, по оси ординат откладывается функция, обратная интегралу вероятностей

из которого видно, что зависимость σ^2 от расстояния L удовлетворительно согласуется с теоретической $\sigma^2 \sim L^{11/6}$. К аналогичным результатам пришел Б. А. Сучков⁽¹⁵⁾, исследовавший флуктуации при распространении звука в атмосфере.

3. Корреляционная функция флуктуаций интенсивности света. При измерениях коэффициента корреляции R расстояние ρ между диафрагмами всегда устанавливалось так, чтобы величина $\rho/\sqrt{\lambda L}$ принимала значения $1/4$; $1/2$; 1; 2; и 8. Измеренные значения R имеют сравнительно большой разброс. Однако осредненные при различных фиксированных L значения R хорошо согласуются друг с другом. На рис. 3 нанесены значения R для различных ρ и L в функции от $\rho/\sqrt{\lambda L}$. При больших значениях $\rho/\sqrt{\lambda L}$ $R < 0$, что находится в согласии с теорией. Таким образом, полученные результаты подтверждают закон подобия $R = R(\rho/\sqrt{\lambda L})$.

4. Частотные спектры флуктуаций интенсивности света. Было обработано около 80 частотных спектров, полученных на расстояниях $L = 1000$ м и $L = 2000$ м. Спектральные плотности, относящиеся к каждому из этих расстояний, были разбиты на три группы, в зависимости от составляющей скорости ветра v_n : $1 \text{ м/сек} < v_n < 2 \text{ м/сек}$; $2 \text{ м/сек} < v_n < 3 \text{ м/сек}$; $3 \text{ м/сек} < v_n < 4 \text{ м/сек}$, и геометрически осреднены внутри каждой группы. На рис. 4 приведена группа кривых $fW(f)$, полученная таким образом. Четко видно смещение частотного спектра вправо при увеличении v_n . Согласно формуле (4) частота f_m , на которой $fW(f)$ принимает максимальное значение, определяется соотношением $f_m = \text{const} \cdot v_n/\sqrt{\lambda L}$. В табл. 1 приведены значения v_n , f_m и $f_m \sqrt{\lambda L}/v_n$. Как видно из таблицы,

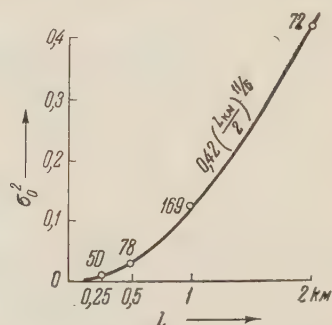


Рис. 2. Зависимость σ^2 от расстояния. Цифры на графике указывают на число измерений для каждого расстояния

Таблица 1

	$L = 1000 \text{ м}$			$L = 2000 \text{ м}$		
	$v_n, \text{ м/сек}$					
	1,5	2,2	3,5	1,6	2,6	3,5
$f_m, \text{ гц}$	20	26	46	18	26	40
$f_m \sqrt{\lambda L}/v_n$	0,31	0,26	0,30	0,35	0,31	0,36

величина $f_m \sqrt{\lambda L} / v_n$ действительно почти постоянна, что находится в хорошем согласии с законом подобия (4). Для более детальной проверки этого закона подобия спектры наносились на графиках в безразмерных координатах

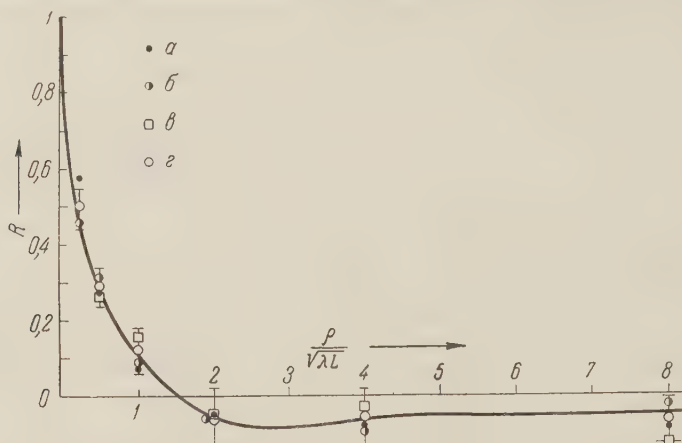


Рис. 3. Корреляционная (функция) $R(\rho / \sqrt{\lambda L})$. Вертикальная черта — 5% доверительный интервал. α — 2000 м, β — 1000 м, γ — 500 м, δ — среднее для всех расстояний

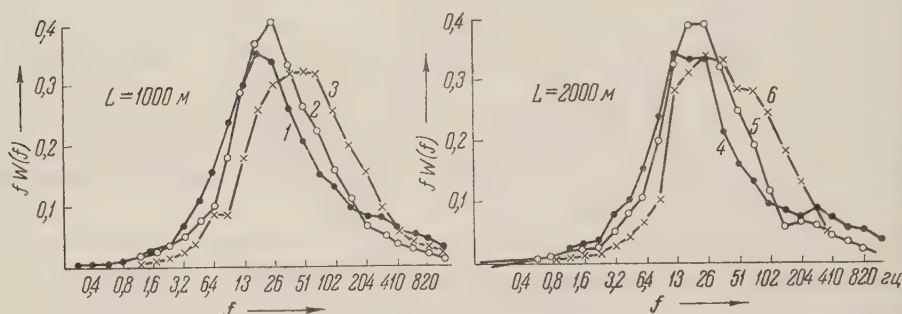


Рис. 4. Частотные спектры флуктуаций интенсивности света. 1 — $v_n = 1,5$ м/сек; 2 — 2,2 м/сек; 3 — 3,5 м/сек; 4 — 1,6 м/сек; 5 — 2,6 м/сек; 6 — 3,5 м/сек

тах $\ln \frac{f}{f_m}$, $\frac{f}{f_m} W\left(\frac{f}{f_m}\right)$. Результаты такой обработки дали дополнительное подтверждение закона подобия (4).

Резюмируя, можно отметить, что полученные нами экспериментальные данные находятся в удовлетворительном согласии с основными выводами теории, сформулированными выше.

Институт физики атмосферы
Академии наук СССР

Поступило
17 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Красильников, А. М. Обухов, Акуст. журн., 2, в. 2 (1956).
- ² В. А. Красильников, ДАН, 65, № 3 (1949). ³ В. А. Красильников, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., 13, № 1 (1949). ⁴ А. М. Обухов, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 2 (1953). ⁵ В. И. Татарский, ДАН, 107, № 2 (1956). ⁶ В. И. Татарский, ДАН, 120, № 2 (1958). ⁷ В. И. Татарский, Диссертация, Акуст. инст. АН СССР, 1956. ⁸ А. Н. Колмогоров, ДАН, 30, № 4 (1941). ⁹ А. М. Обухов, ДАН, 32, № 1 (1941). ¹⁰ А. М. Обухов, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., № 1 (1949). ¹¹ А. М. Яглом, ДАН, 69, № 6 (1949). ¹² Л. А. Чернов, Акуст. журн., 1, в. 1 (1955). ¹³ А. С. Монин, А. М. Обухов, Тр. Геофиз. инст. АН СССР, № 24 (151) (1954). ¹⁴ В. И. Татарский, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 6 (1956). ¹⁵ Б. А. Сучков, Акуст. журн., 4, в. 1 (1958).

И. Е. ЭЛЬПИНЕР и А. В. СОКОЛЬСКАЯ

ДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА НЕКОТОРЫЕ БЕЛКИ
И АМИНОКИСЛОТЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ
ПРИСУТСТВУЮЩЕГО ГАЗА

(Представлено академиком А. И. Опариным 17 VII 1958)

В предыдущем сообщении ⁽¹⁾ было показано, что под действием ультразвуковых волн происходит расщепление белковых частиц с образованием молекул белка с меньшим молекулярным весом. Однако такое расщепление белковых молекул наблюдалось только во время озвучивания в присутствии кислорода, в то время как наличие водорода в озвучиваемом растворе приводит, наоборот, к увеличению молекулярного веса исследуемого белка. От природы газа зависят характер и направление также ряда других химических реакций, вызываемых ультразвуковыми волнами. Так, например, в присутствии в озвучиваемой воде кислорода и азота синтезируются окислы азота, а в присутствии водорода и азота — аммиак и соли аммония ⁽²⁾. На основании этих данных мы высказали предположение, что в кавитационной полости в результате возникновения электрического напряжения ионизируются или диссоциируют не только частицы воды ⁽³⁾, но и молекулы диффундирующего сюда газа.

В настоящем сообщении приводятся данные, показывающие, что на течение химических процессов в поле ультразвуковых волн оказывают влияние и такие газы, которые не обладают реакционной способностью, т. е. инертные газы. Более того, оказалось, что разные инертные газы различаются между собой в этом отношении.

В нашей работе мы пользовались двумя инертными газами — аргонном и гелием. Газы тщательно освобождались от кислорода методом, предложенным Канторовичем и Рапопортом ⁽⁴⁾, путем пропускания исследуемого газа через колонку, наполненную шариками силикагеля, покрытыми красной медью.

Объектом исследования служили белки, аминокислоты и другие органические соединения. Критерием для суждения о скорости химических процессов, которым подвергаются вещества в поле ультразвуковых волн, служило количество формальдегида, появляющегося в водном растворе озвучиваемых органических продуктов. Напомним, что, по свидетельству ряда исследователей, в водных растворах белков, аминокислот, углеводов и других органических соединений под действием ультразвуковых колебаний, как правило, появляются альдегиды, в частности формальдегид ^(5, 6). Наличие в растворе формальдегида мы определяли на основании реакции последнего с фенилгидразином и щелочным раствором $K_3[Fe(CN)_6]$.

Источником ультразвуковых волн служил пьезокварцевый генератор, описанный в прежних сообщениях ⁽⁷⁾. Частота использованного ультразвука составляла 380 000 гц, интенсивность колебаний 3—4 ватт/см².

Как видно из данных табл. 1, в водных растворах ряда аминокислот (никотин, аланин, серин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты), насыщенных кислородом, действительно, под влиянием ультразвуковых волн

появляется формальдегид. Однако наибольшее количество формальдегида (на 30—40% большее, чем при насыщении кислородом) получается в случае предварительного насыщения растворов аргоном. Насыщение гелием почти не сопровождается увеличением скорости отщепления формальдегида от аминокислот.

Таблица 1

Влияние газовой среды на выход формальдегида, образующегося в озвучиваемых водных растворах различных белков и органических веществ (0,1%)

Название вещества	Продолжительность озвучивания, мин.	Количество появившегося формальдегида в $\gamma/\text{мл}$ ($\gamma = 10^{-6}$) в присутствии следующих газов		
		воздуха	аргона	гелия
Гликокол	180	0,2	2,2	0,8
		1,0	2,0	0,8
		—	2,6	0,2
Аланин	180	0,8	2,6	1,0
		0,2	2,2	0,6
Серин	180	1,4	3,2	1,0
		1,6	2,4	1,0
		—	3,0	1,0
Аспарагиновая к-та	180	1,0	3,0	0,6
		1,2	3,2	0,8
Глутаминовая к-та	120	0,6	2,2	1,0
		0,2	2,3	1,2
Кетоглутаровая к-та	120	2,4	16,8	2,0
		2,2	15,2	3,4
		1,8	11,2	4,0
		1,6	14,2	—
Яичный альбумин	60	1,2	2,4	0
		0,6	3,0	0,4
		—	2,0	1,6
		—	2,2	1,0
Сывороточный альбумин	60	0,2	2,2	1,0
		0,2	3,2	1,2
		0,4	3,0	1,0
Глюкоза	120	1,2	2,0	1,2
		1,2	2,0	1,0
		1,2	2,0	0,6

Аналогичные результаты получены при изучении скорости образования формальдегида в озвучиваемом водном растворе α -кетоглутаровой кислоты. В этом случае выход НСОН в присутствии воздуха составляет 2,4—1,4 $\gamma/\text{мл}$. Однако выход этой реакции увеличивается в 6—7 раз (16,8—14,0 $\gamma/\text{мл}$) при введении в раствор аргона вместо воздуха. Гелий же, в отличие от аргона, остается менее активным в этом отношении.

Такие же закономерности выявлены и в отношении исследования нами яичного и сывороточного альбуминов. Наряду с этим было обнаружено также, что в присутствии аргона значительно усиливается коагулирующее действие ультразвуковых волн на белковые растворы. Даже сывороточный альбумин, обычно коагулирующий лишь при длительном озвучивании (2—3 часа), в присутствии аргона дает обильный осадок белка уже после 60-минутного облучения. Что касается гелия, то этот газ, очевидно, несколько угнетает процесс коагуляции белка в поле ультразвуковых волн.

Есть основание думать, что в присутствии аргона усиливается процесс диссоциации воды в кавитационной полости. Об этом свидетельствует наглядное наблюдение, что под действием ультразвуковых волн хлористый метил CH_2Cl_2 дает новое органическое соединение, выпадающее в осадок в течение

ом состоянии. Элементарный химический анализ этого соединения позволил установить его эмпирическую формулу, которая оказалась $C_{10}H_7O_3Cl_2$; инфракрасная фотометрия показала, что в это вещество входят радикалы: $=O$, $C=C$ и CH (рис. 1).

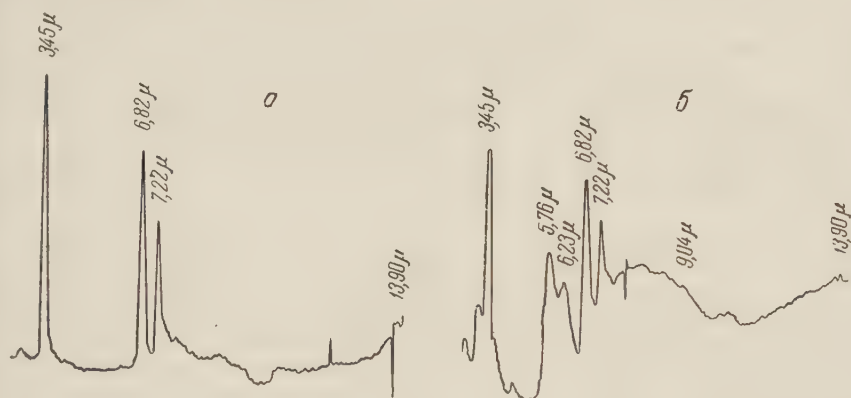
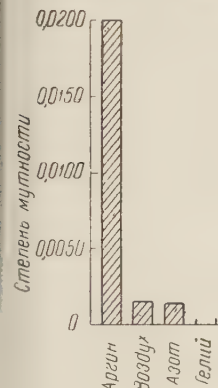


Рис. 1. Кривые инфракрасной фотометрии. а — парафиновое масло, б — исследуемое вещество в парафиновом масле; полоса поглощения при 3,03 μ принадлежит группе $-OH$, при 5,76 μ группе $C=O$, при 6,23 μ группе $C=C$

Важно отметить, что скорость описываемого синтеза также зависит от природы газа, которым предварительно насыщается озвучиваемая среда. Как видно из рис. 2, вызываемый ультразвуковыми волнами синтез $C_{10}H_7O_3Cl_2$ протекает медленно в среде азота, несколько быстрее в воздушной среде и весьма быстро — в аргоне, в гелии же, наоборот, процесс этот резко угнетается.



Если учесть, что в состав нового синтезированного вещества входит кислород, то источником последнего в присутствии аргона должны стать продукты расщепления молекул воды, так как в процессе предварительного насыщения раствора аргоном кислород вытесняется из исследуемой жидкости (проверено полярографически). Отсюда следует, что присутству-

Рис. 2. Действие ультразвука на смесь $H_2O + CH_2Cl_2$ при насыщении смеси аргоном, воздухом, азотом и гелием. Разведение первоначальной суспензии — в 30 раз, время озвучивания 5 мин.

ющий в растворе аргон усиливает процессы окисления в результате обусловленного им более интенсивного распада молекул воды в озвучиваемой водной среде.

Однако, по-видимому, усиливающее действие аргона на процессы окисления, протекающие в поле ультразвуковых волн, зависит от строения и особенностей реагирующих веществ. В специально проведенных нами опытах по выяснению влияния различных газов на процессы окисления йода под воздействием ультразвуковых волн выяснилось, что количество йода, выделившегося при 20-минутном озвучивании 1% раствора KJ в атмосфере воздуха составляло от 250 до 480 γ /мл, в среде аргона от 16 до 44 γ /мл, а в присутствии гелия — всего 5 γ /мл. Титрование йода производилось гипосульфитом в резко кислой среде, что исключало возможность наличия в растворе неоттитрованного йода в виде ионов JO_3^- .

Результаты проведенных нами экспериментов не только указывают на возможность регулировать течение химических процессов в озвучиваемой

водной среде, но и открывают новые перспективы в расшифровке механизма химического (и биологического) действия ультразвуковых волн. Укажем, например, что «каталитическое действие» инертных газов, вероятно, осуществляется в кавитационных полостях, где эти газы своим присутствием оказывают влияние на интенсивность ультразвукового свечения⁽⁸⁾. Однако, по-видимому, речь идет здесь не только об усилении или угнетении интенсивности ультразвукового свечения, но и о различном влиянии разных газов на характер этого излучения, что должно отразиться на направлении фотохимических реакций, обусловленных этим излучением.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
17 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Е. Эльпинер, Г. А. Деборин, О. М. Зорина, ДАН, **121**, № 1 (1958). ² И. Е. Эльпинер, А. В. Сокольская, ДАН, **119**, № 6 (1958). ³ Р. Ггабар, R. Prudhomme, C. R., **226**, 1821 (1948). ⁴ Л. М. Канторович, Ф. М. Рапопорт, Тр. Гос. научно-иссл. и проектн. инст. азотн. пром., **11** (1952). ⁵ М. А. Хенох, Е. М. Лапинская, ДАН, **80**, 921 (1951). ⁶ И. Е. Эльпинер, А. В. Сокольская, Биофизика, **2**, 225 (1957). ⁷ И. Е. Эльпинер, Бюлл. эксп. биол. и мед., **9**, 208 (1950). ⁸ R. O. Prudhomme, Bull. Soc. Chim. Biol., **39**, 425 (1957).

Г. И. ЕПИФАНОВ, Н. И. ГЛАГОЛЕВ и академик П. А. РЕБИНДЕР

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СРЕД НА ПОВЕРХНОСТНЫЙ НАКЛЕП МЕТАЛЛОВ

При рассмотрении явления упрочнения металлов следует различать истинное и эффективное упрочнения.

Истинное упрочнение плоскостей скольжения выражает увеличение сопротивления сдвигу вдоль данной плоскости по мере роста величины абсолютного сдвига. Оно вызывается тем, что по мере смещения одной части кристалла относительно другой в узкой полосе, располагающейся у плоскости скольжения, накапливаются негомогенные смещения атомов, искажающие решетку и препятствующие свободному прохождению сдвига. Упрочнение плоскостей скольжения можно выразить количественно истинным коэффициентом упрочнения k :

$$k = d\tau/ds, \quad (1)$$

где τ — предельное касательное напряжение, s — величина абсолютного сдвига.

Эффективное упрочнение отдельного зерна как монокристалла характеризуется увеличением сопротивления металла пластическому деформированию по мере роста деформации и выражается эффективным коэффициентом упрочнения λ :

$$\lambda = d\tau/da, \quad (2)$$

где a — удельный кристаллографический сдвиг в зерне.

Между k и λ существует связь ⁽¹⁾

$$\lambda = hk, \quad (3)$$

где h — средняя толщина пачек скольжения. Из соотношения (3) видно, что эффективный коэффициент упрочнения зависит не только от истинной упрочняемости плоскостей скольжения, но также и от «степени диспергирования» кристалла при деформировании.

Многочисленными работами ⁽²⁾ установлено, что поверхностно-активные среды вызывают понижение предела текучести и уменьшение эффективного коэффициента упрочнения металлов λ . Отсюда нередко делается вывод о «разупрочняющем» действии этих сред. Однако учет степени диспергирования металла, которая резко увеличивается в присутствии активных сред ⁽²⁾, показывает ⁽¹⁾, что среды вызывают не уменьшение, а наоборот, значительное (в несколько раз) увеличение истинного коэффициента упрочнения k , действуя как сильный упрочняющий фактор.

Для непосредственного выявления упрочняющего действия сред необходимо реализовать такие условия опыта, в которых это действие было бы основным и в возможно меньшей степени маскировалось диспергирующим действием сред. Подобные условия были впервые осуществлены в опытах Т. Ю. Любимовой ⁽³⁾, исследовавшей влияние сред на поверхностный наклеп металлов, вызванный шаровой опорой тяжелого физического маятника, и в опытах П. Д. Новокрещенова ⁽⁴⁾ по исследованию знакопеременного кручения монокристаллов и поликристаллических образцов олова. В обоих случаях было показано, что среды, облегчающие начальное сдвигообразо-

вание, т. е. понижающие прочность и твердость металла, при последующем деформировании приводят к более сильному его упрочнению.

В данной работе приводятся результаты комплексного изучения кинетики формирования упрочненного слоя при поверхностном наклепе

технически чистого железа в воздухе и в ряде активных сред. Экспериментально изучалось влияние числа заданных воздействий наклепывающего инструмента (ролика) на микротвердость поверхности образца, силу трения, структуру наклепанной поверхности, объем лунки, выдавленной инструментом, удельную работу наклепа и температуру в контакте ролика с образцом. Для исследования применялась в значительно усовершенствованном виде методика Т. Ю. Любимовой⁽³⁾.

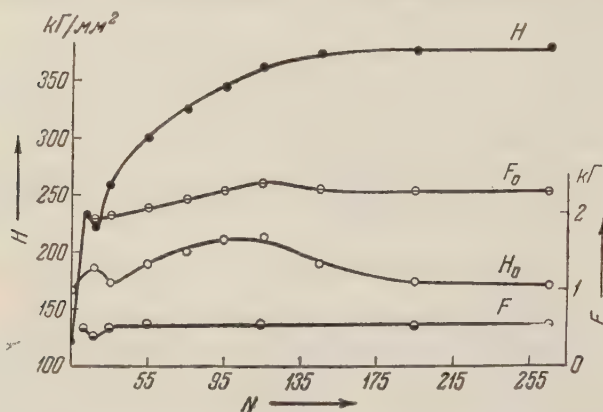


Рис. 1. Изменение микротвердости поверхностного слоя железа и силы трения с ростом числа наклепывающих воздействий. H_0 — микротвердость, F_0 — сила трения при наклепе в воздухе, H , F — то же при наклепе в 0,2% растворе стеариновой кислоты в декалине

Нормальные нагрузки на ролик составляли 4 и 8 кг. Микротвердость измерялась при нагрузке 7 Г.

В качестве примера на рис. 1—3 приведены результаты опытов на воздухе и в 0,2% растворе стеариновой кислоты в декалине.

С увеличением числа наклепывающих воздействий N (числа прокатываний ролика) микротвердость H_0 поверхностного слоя при наклепе в воздухе растет неравномерно (рис. 1), проходя через ряд максимумов. В полном соответствии с этим меняется и сила трения F_0 (рис. 1). Работа деформации (работа трения) A_0 и объем лунки V_0 увеличиваются с ростом N почти линейно (рис. 2).

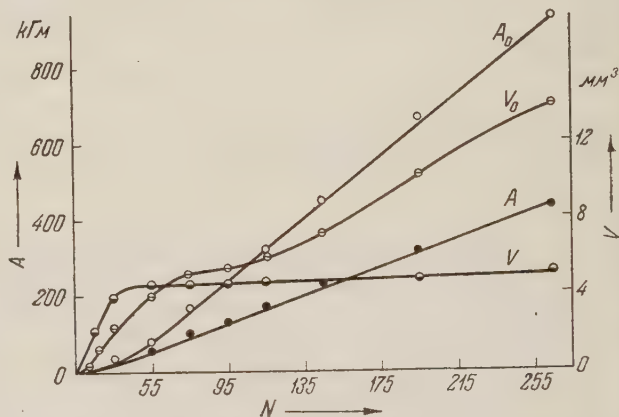


Рис. 2. Изменение работы пластического выдавливания лунки и объема лунки с ростом числа наклепывающих воздействий. A_0 — работа, V_0 — объем лунки при наклепе в воздухе, A , V — то же при наклепе в 0,2% растворе стеариновой кислоты в декалине

Весьма характерной величиной оказалась дифференциальная работа пластического выдавливания лунки $a = dA/dV$. Она дает представление о сопротивляемости поверхностного слоя образца нарастающей пластической деформации. Изменение a_0 с увеличением $N(V)$ при наклепе в воздухе показано на рис. 3. Кривая $a = a(N)$ имеет два максимума: слабый максимум при $N \approx 20$ и значительно более резкий при $N \approx 100$.

Изучение микроструктуры наклепанного слоя образца показало, что при $N \approx 20$ на поверхности образца появляется тонкий твердый стеклообразный слой, хрупко разрушающийся при последующих воздействиях наклепываю-

его ролика, обнажая свежую слабоупрочненную поверхность образца. Второй раз такой слой возникает при $N \approx 100$.

Формирование упрочненного слоя при наклепе образца в воздухе можно представить себе следующим образом. При прокатывании ролика вследствие протекания пластической деформации поверхностный слой образца упрочняется. Ввиду того, что толщина упрочненного слоя мала, вдавливание ролика в образец и разра-

ботка объема лунки протекает приблизительно линейно с ростом N . Однако, так как с ростом наклепа сопротивление поверхностного слоя пластическому оттеснению растет, то сила трения (сила пластического оттеснения металла) и поверхностная твердость также растут. Этот рост происходит до тех пор, пока не начинает разрушаться поверхностный слой. Первый раз это происходит при $N \approx 20$, второй — при $N \approx 100$. Образующиеся продукты разрушения хрупкого слоя играют, вероятно, роль твердой смазки, снижающей F_0 и a_0 , а обнажение свежей слабоупрочненной поверхности приводит к уменьшению твердости H_0 (рис. 1).

Эти выводы подтверждаются и изменением температуры контакта ролика образцом, измеренной методом естественной термопары: температура растет в области роста H , F и a и падает при разрушении поверхностного слоя, сопровождающегося падением H , F и a .

Поверхностно-активные среды вызывают резкое понижение силы трения (рис. 1) и работы образования лунки A (рис. 2). Замечательно, однако, то, что, несмотря на такое уменьшение F и A , интенсивность разработки лунки в присутствии сред не только не уменьшается, а наоборот, на первых стадиях наклепа резко возрастает (рис. 2). Это с несомненностью свидетельствует о том, что поверхностно-активные среды вызывают значительное пластифицирование тончайших поверхностных слоев металла, облегчающее пластическое оттеснение его при образовании лунки. Только это позволяет понять, каким образом меньшая по величине тангенциальная сила F способна вызвать более интенсивный рост объема лунки.

Интенсивно развивающийся в присутствии активных сред процесс образования лунки быстро исчерпывается и при дальнейшем увеличении N объем лунки V меняется чрезвычайно медленно. Такая закономерность роста V с увеличением N находится в прямой связи с характером изменения H (рис. 1). В присутствии активных сред начальная твердость оказывается меньше твердости, получающейся при наклепе в воздухе; по мере же роста N увеличение H при наклепе в средах происходит значительно быстрее, чем в воздухе, и после, например, 265 воздействий ролика микротвердость поверхностного слоя, наклепанного в растворе стеариновой кислоты, оказывается примерно в 2 раза выше твердости слоя, наклепанного в воздухе. Такое резкое возрастание H наряду с низким значением F и приводит к тому, что, начиная с некоторого значения N , объем лунки увеличивается очень медленно.

Таким образом, поверхностно-активные среды оказывают на процесс поверхностного наклепа металлов двоякое действие: вследствие адсорбцион-

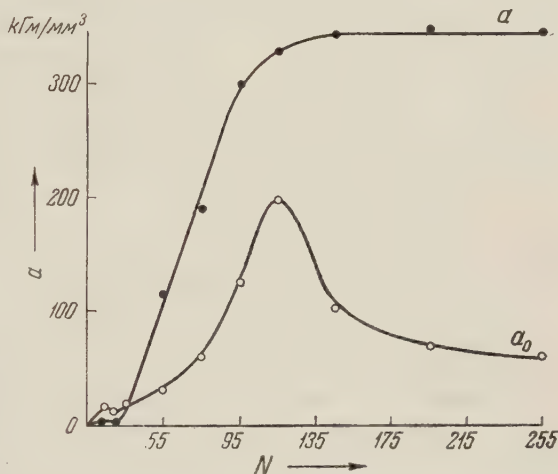


Рис. 3. Изменение дифференциальной работы образования лунки с ростом числа наклепывающих воздействий. a_0 — дифференциальная работа при наклепе в воздухе, a — то же при наклепе в 0,2% растворе стеариновой кислоты в декалине

ного понижения прочности они облегчают протекание пластической деформации на первых стадиях наклепа и вызывают интенсивное упрочнение поверхностного слоя на последующих стадиях наклепа, когда не происходит уже заметного увеличения числа вновь вступающих в работу плоскостей скольжения.

В полном соответствии с рассмотренным характером влияния активных сред на силу трения, работу пластического выдавливания лунки и объем лунки происходит изменение удельной работы наклепа (рис. 3): она значительно (в 2—4 раза) меньше удельной работы образования лунки в воздухе на первых стадиях наклепа и превосходит ее на последующих стадиях.

Упрочняющее и пластифицирующее действия активных сред могут оказывать существенное влияние на процессы холодной обработки металлов. При резании металлов, например, среды, вызывающие более интенсивное упрочнение плоскостей скольжения, способствуют более быстрому их исчерпанию и переводу металла в предельное состояние ^(1, 5). При локализации этого действия в узкой зоне разрушения отделение металла в стружку происходит при заметно меньшей степени его объемного деформирования и упрочнения, что приводит к уменьшению силы резания ^(6, 7).

Адсорбционно-пластифицирующее действие сред, облегчая пластическое течение в тончайших слоях подрезцово-й стороны стружки, уменьшает тангенциальное сопротивление, которое приходится преодолевать стружке при перемещении по передней грани резца. Внешне это действие воспринимается как чисто смазочное, хотя истинная природа его, как видим, совершенно иная. Следствием подобного действия сред может быть заметное уменьшение степени объемного деформирования стружки и поверхностного слоя изделия, приводящее к уменьшению общего усилия резания *.

Таким образом, в процессах резания упрочняющее и пластифицирующее действия сред приводят, как правило, к одному и тому же результату: понижению степени объемного деформирования стружки и поверхностного слоя изделия, которое обнаруживается по уменьшению усадки стружки и понижению твердости ^(6, 7). Это понижение тем сильнее, чем большей эффективностью обладает среда и чем лучшие условия созданы для проявления этой эффективности. Так, при сверлении алюминия в неполярном керосине специальным перочным сверлом невыгодной геометрии ⁽⁸⁾ под дном лунки образуется сравнительно толстый сильно наклепанный слой с твердостью 115 кг/мм² (твердость отожженного алюминия 24 кг/мм²). Добавка в керосин 0,25% стеариновой кислоты, резко понижая удельную работу сверления, вызывает и уменьшение твердости дна лунки (примерно в 2 раза).

При сверлении же алюминия обычным спиральным сверлом процесс резания уже в неполярном керосине происходит весьма активно, вследствие чего дно лунки упрочняется значительно слабее, чем при сверлении перочным сверлом. В этом случае трудно ожидать сколько-нибудь сильного влияния активных сред на твердость поверхностного слоя дна лунки.

Поступило
18 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Шрейнер, Г. И. Епифанов, ДАН, 97, № 1 (1954). ² П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн., посвящен. 30-летию Великой Октябрьской Социалистической Революции, Изд. АН СССР, 1947, стр. 533; В. И. Лихтман, Усп. физ. наук, 39, в. 3 (1949); В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации материалов, Изд. АН СССР, 1954. ³ Т. Ю. Любимова, П. А. Ребиндер, ДАН, 63, № 2 (1948). ⁴ П. Д. Новокрещенов, Н. Е. Маркова, П. А. Ребиндер, ДАН, 68, № 3 (1949). ⁵ П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, Изв. АН СССР, ОМОН, № 4—5 (1937). ⁶ Г. И. Епифанов, Физические основы влияния внешней среды на процессы деформации и разрушения металлов при резании, Диссертация, М., 1954. ⁷ Г. И. Епифанов, Л. А. Шрейнер, ЖТФ, 21, в. 12 (1951); Г. И. Епифанов, ДАН, 75, № 1 (1950). ⁸ Н. А. Плетенева, Л. А. Шрейнер, П. А. Ребиндер, ДАН, 62, № 5 (1948).

* Наряду с этим пластифицирующее действие сред, затрудняя перевод металла зоны разрушения в предельное состояние, оказывает отрицательное влияние на процесс стружкообразования ⁽⁶⁾.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. А. КАЗАНЦЕВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ $K\beta_5$ -ПОЛОСЫ И K -КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ НИКЕЛЯ
В МЕТАЛЛЕ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЧЕРЕЗ ТОЧКУ КЮРИ**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 28 V 1958)

Вопрос о влиянии магнитных превращений на рентгеновские спектры атомов в двойных и тройных металлических сплавах уже освещался в литературе (¹⁻³). Было обнаружено (¹), что: 1) переход двойных металлических сплавов из ферромагнитного состояния в парамагнитное вызывает соответствующие изменения в рентгеновских спектрах атомов обеих компонент сплава, причем это касается не только спектров эмиссии, но и спектров поглощения; 2) различные характеристики рентгеновских спектров атомов в парамагнитных двойных сплавах не зависят от способа получения парамагнитного состояния. Иными словами, независимо от того, достигнуто ли парамагнитное состояние под влиянием температуры или под влиянием изменения состава сплавов (различные по природе факторы), оно приводит к тому, что спектры соответствующих компонент сплава становятся вполне определенными.

Представляло большой интерес изучить зависимость рентгеновских спектров от магнитных состояний чистых элементов (Ni, Co, Fe, Gd). В настоящей работе приводятся результаты исследования K -краев поглощения и эмиссионных $K\beta_5$ -полос никеля в металле при переходе через точку Кюри. Использовался электролитический никель чистоты 99,99%.

Спектры никеля получались при помощи коротковолнового спектрографа* с изогнутым кристаллом. Дисперсия в области $K\beta$ -группы спектра никеля составляла $3,92 \text{ X} \cdot \text{мм}^{-1}$. Температура образца на аноде рентгеновской трубки контролировалась по методу, использованному автором в работах (⁶). Исследуемые образцы готовились в виде круглых таблеток диаметром 16 мм, толщиной 3 мм и туго запрессовывались в красномедную половку анода рентгеновской трубки. Путем изменения удельной нагрузки на трубке ($\text{вт} \cdot \text{мм}^{-2}$) при определенных размерах фокусного пятна можно было легко попадать в области ферро- и парамагнитных состояний образца. Этот метод не позволяет задавать температуру образца точнее, чем $\pm 20^\circ$, поэтому эксперимент велся в интервале температур $300\text{—}400^\circ$, а не в непосредственной близости от «точки» Кюри.

Было получено большое количество спектров (сериями) в I и II порядках отражения. Обработка микрофотограмм показала хорошее согласие между спектрами I и II порядков отражения. Погрешности в определении длины волны максимума $\text{NiK}\beta_5$ -полос не выходили за пределы $\pm 0,04 \text{ X}$, ширина $K\beta_5$ -полос измерялась с точностью $\pm 0,4 \text{ эв}$. Относительная ошибка измерения максимума интенсивности $K\beta_5$ не выходила за пределы 4%. На рис. 1 приведена микрофотограмма $K\beta$ -группы спектра никеля в металле.

* Спектрограф с безопасной трубкой конструкции В. А. Казанцева (⁶) производства экспериментальных мастерских Ростовского-на-Дону государственного университета (март, 1951 г.).

Усредненные результаты эксперимента, касающиеся $\text{NiK}\beta_5$, приведены в табл. 1.

Из приведенных в таблице данных видно, что переход металлического никеля в парамагнитное состояние сопровождается увеличением энергии $\text{NiK}\beta_5$ -фотона на $2,1 \pm 0,2$ эв. Ширина спектральной полосы $\text{NiK}\beta_5$

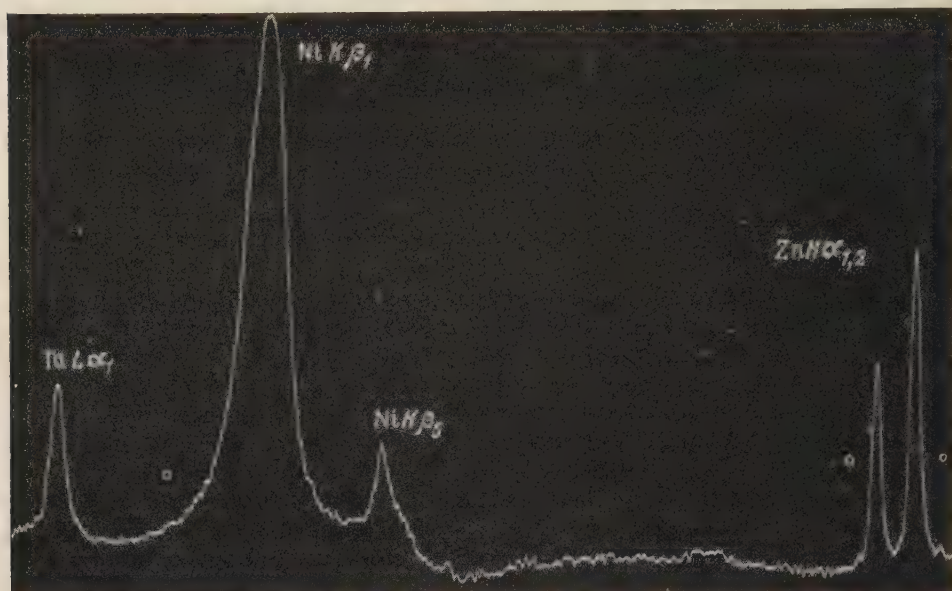


Рис. 1. $\text{K}\beta$ -группа спектра никеля в металле

при этом уменьшается на $1,8 \pm 0,4$ эв. Несколько уменьшается интенсивность этой полосы при переходе никеля в парамагнитное состояние. Середина коротковолновой ветви $\text{NiK}\beta_5$ измерялась с меньшей точностью, но и она при переходе металла в парамагнитное состояние также смещается в область больших энергий. По порядку величины это смещение такое же, как и для $\text{NiK}\beta_5$ (max). Какого-либо существенного изменения в форме $\text{K}\beta_5$ -полос не обнаружено.

Таблица 1

Зависимость $\text{NiK}\beta_5$ от магнитного состояния металла (переход через точку Кюри)

Магнитное состояние	Энергия, эв	Ширина, эв*	Интенсивность максимума
Ферромагнитное	$8325,2 \pm 0,2$	12,2	1,0
Парамагнитное	$8327,3 \pm 0,2$	10,4	0,9

* Ширина $\text{NiK}\beta_5$ измерялась на половине максимума интенсивности и приведена без поправок на расширение за счет фокусирования от изогнутого кристалла.

Если принять, что смещение $\text{NiK}\beta_5$, о котором идет речь, относится ко всей полосе в целом, то увеличение энергии и уменьшение ширины может быть объяснено при помощи «модельной» гипотезы, высказанной автором (1).

K -спектры поглощения никеля получались при помощи того же коротковолнового спектрографа с использованием вакуумной трубы. Абсорбент готовился в виде фольги толщиной 15—20 μ . Для снятия наклепа, образующегося после прокатки, фольга отжигалась при температуре 200° в течение 48 час., затем поверхность ее очищалась травлением в кислотах.

Никелевая фольга-абсорбент помещалась между кристаллом и выходным окном рентгеновской трубки в специальном держателе, служившем

акже обогревателем. Окно держателя позволяло закрывать фольгу-абсорбент с обеих сторон весьма тонким алюминиевым листком ($5-6 \mu$). Это заметно снижало теплообмен абсорбента с окружающим воздухом и обеспечивало равномерный его нагрев. Температура абсорбента во время съемки спектров контролировалась термопарой нихром—константан, гра-

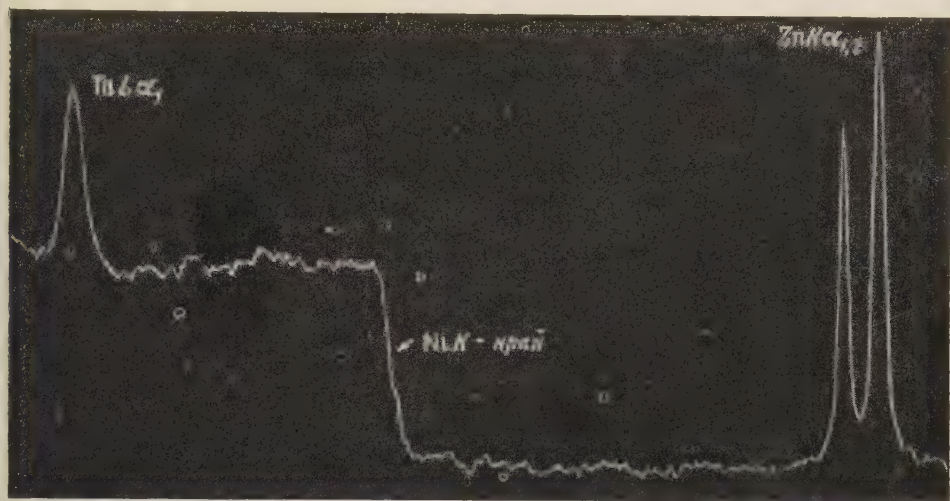


Рис. 2. К-край поглощения никеля в металле, полученный при температуре 400°

дуированной по шкале зеркального гальванометра. Спай термопары приклеивался к центральной части абсорбента. Ток обогревателя регулировался при помощи схемы барретирования. Используемая методика позволяла измерять температуру абсорбента с точностью $\pm 5^\circ$.

Первые спектры поглощения никеля были получены при удвоенном потенциале возбуждения К-серии никеля. Скачки поглощения оказались столь значительными, что удалось повысить напряжение до 30 кв при 25 ма. Это привело к возможности вдвое снизить время экспозиции (4 часа вместо 7 час.). Линии сравнения экспонировались в течение 3 мин. и притом после съемки спектра поглощения, что обеспечивало сохранение контрастности спектров.

Спектры поглощения никеля изучались при температурах 22; 320 и 400° (погрешность $\pm 5^\circ$). На рис. 2 приведена микрофотограмма К-края поглощения никеля, полученная при температуре 400° . Спектры поглощения снимались сериями по 8—10 спектров для каждой температуры.

Измерения и расчеты производились по всем микрофотограммам спектров. Для каждого К-края поглощения никеля строился (на одном листе) график зависимости $-\lg S$, пропорционального коэффициенту поглощения рентгеновских лучей τ , от энергии поглощенного кванта E (в электрон-вольтах). Такой график давал возможность проводить усреднение в семействах краев, полученных при соответствующих температурах, и сразу определять погрешности опыта, форму и положение соответствующих краев поглощения на шкале энергий. Во внимание принимались усредненные на графиках края поглощения. Погрешности в определении положений краев поглощения на шкале энергий не выходили за пределы 0,4 эв (в средней части края поглощения).

Было обнаружено следующее изменение в положении К-края поглощения никеля на шкале энергий под влиянием температуры. В интервале температур от 22 до 320° край поглощения в целом смещается в сторону больших энергий, в среднем это смещение составляет 1,2 эв. Коротковолновая часть края смещается сильнее (до 1,4 эв). При дальнейшем увеличении темпе-

ратуры (переход через точку Кюри) K -край поглощения никеля оказался смещенным по сравнению с его положением при температуре 320° в область больших энергий на 2,3 эв. Полная ширина края при этом несколько уменьшилась.

Аналогичное смещение спектра поглощения под влиянием роста температуры, но касающееся L_{III} -края поглощения никеля, было обнаружено Кошуа (4).

Луганский государственный педагогический институт
им. Т. Г. Шевченко

Поступило
11 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Казанцев, Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, № 1 (1956). ² Э. Е. Вайнштейн, Б. И. Котляр, ДАН, **110**, № 1 (1956). ³ В. А. Казанцев, ДАН, **114**, № 1 (1957). ⁴ J. Sautchois, Phil. Mag., **43**, № 338 (1952); **44**, № 349 (1953). ⁵ В. А. Казанцев, Диссертация, Харьковск. гос. унив., 1952. ⁶ М. А. Блохин, Приборы и стенды, Рентгеноспектральная аппаратура, Тема 3, № П-56-453, Инст. техн.-эконом. информ. АН СССР, 1956.

А. А. МАК

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИМПУЛЬСНЫЙ ИСТОЧНИК СВЕТА

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 7 VII 1958)

Исследование показало, что в искровом разряде, осуществляемом в капилляре, могут быть получены высокие температуры и яркости (¹⁻³). Применение такого разряда затруднено, однако, тем, что при мощных разрядах стенки капилляра, ограничивающего канал, быстро разрушаются. Этот недостаток может быть устранен, если искровой разряд ограничить водной стенкой. Известно, что подобный метод успешно применяется для создания так называемой канальной дуги (⁴).

В настоящей работе сообщаются результаты исследования оптических характеристик искрового разряда, осуществляемого в полости, ограниченной водяной стенкой (см. рис. 1). Для создания полости используется турбина 1. Вода в турбину поступает под давлением 1,5—2 атм., и за счет центробежных сил на оси турбины образуется цилиндрическая полость, диаметр которой определяется главным образом диаметром отверстий в лопастях турбины. Длина искрового промежутка в полости составляла 10 мм, диаметр получаемого таким образом капилляра варьировался

в пределах 0,4—1 мм. Последовательно с капилляром в разрядный контур был включен воздушный промежуток 2 длиной 10 мм, служивший для предотвращения возникновения дугового разряда в капилляре. Емкость конденсатора С разрядного контура составляла 0,05 мкф, индуктивность контура 0,1 мкГн, напряжение можно было изменять в пределах 10—18 кв.

Для исследования яркости канала разряда была использована фотометрическая методика, применявшаяся ранее в работах (^{5,2}). Временное разрешение установки составляло $5 \cdot 10^{-8}$ сек., спектральный интервал, выделяемый монохроматором, составлял $\sim 10 \text{ \AA}$. При используемых режимах разряда длительность светового импульса (на уровне 0,5) составляла 0,5—0,7 мсек., воспроизводимость амплитуды и длительности импульса была удовлетворительной (разброс 20—30%).

Изучение зависимости яркости канала разряда от диаметра полости показало, что при уменьшении диаметра полости от 1 до 0,4 мм яркость сначала возрастает и после достижения максимального значения при диаметре, равном 0,5—0,8 мм, начинает быстро убывать. Таким образом, как и в случае обычного капиллярного разряда (²), существует некоторый оптимальный диаметр полости, при котором яркость канала разряда достигает максимального значения.

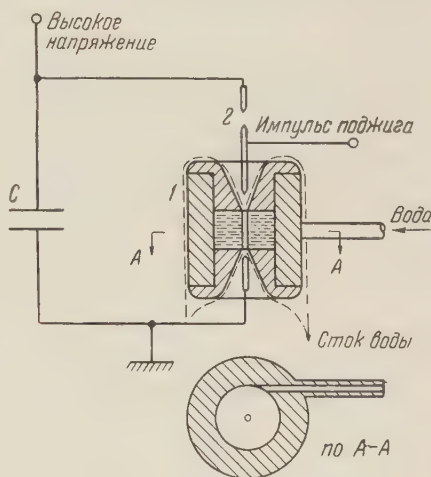


Рис. 1. Разрядный контур

На рис. 2 представлена зависимость мгновенной спектральной плотности энергетической яркости канала разряда от длины волны для момента времени 0,2 мсек от начала разряда. Яркость измерялась в направлении, перпендикулярном оси разряда. Специальные измерения, показавшие, что яркость, измеренная с торца канала, совпадает во всей обследованной области спектра с яркостью, измеренной в направлении, перпендикулярном оси разряда. Таким образом, можно полагать, что поглощательная способность плазмы канала при выбранных режимах разряда и размерах капилляров равна единице. С помощью формулы Планка для излучения абсолютно черного тела была рассчитана температура канала разряда. Как видно из рис. 2, соответствие спектрального распределения излучения черного тела и канала разряда хорошее.

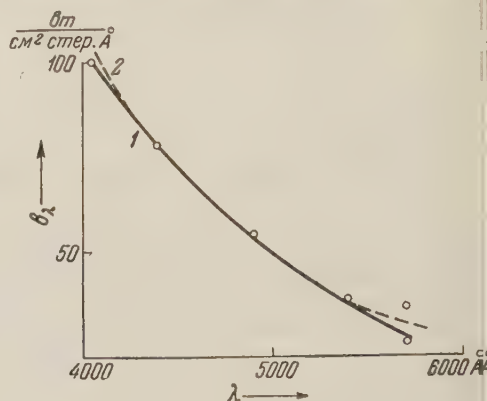


Рис. 2. 1 — спектральная плотность яркости канала разряда при диаметре капилляра 0,8 мм и напряжении 18 кв; 2 — спектральная плотность яркости абсолютно черного тела при температуре $5 \cdot 10^4$ К

На рис. 3 представлена зависимость максимальной температуры канала разряда от величины начального напряжения на конденсаторе при диаметре капилляра, равном 0,5 мм. Из рисунка видно, что с повышением напряжения рост температуры канала замедляется. Это связано, по-видимому, с увеличением теплоемкости газа, а также в значительной степени с влиянием стенок капилляра. Существенно отметить, что при наблюдении в торце капилляра зарегистрирована максимальная температура в $6 \cdot 10^4$ К, значительно превосходящая температуру канала, не ограниченного стенками искрового разряда.

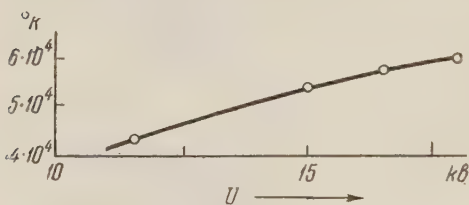


Рис. 3

Изучение распределения яркости по телу свечения канала разряда показало, что с торца канала яркость одинакова по всему телу свечения; в направлении, перпендикулярном оси разряда, наблюдается спад яркости к краям тела свечения, причем спад тем меньше, чем больше длина волны. Это связано, по-видимому, с возрастанием коэффициента поглощения излучения при увеличении длины волны. Было измерено также отношение яркости канала открытого искрового промежутка 2 (рис. 1) к яркости канала в капилляре диаметром 0,8 мм. При напряжении 12 кв это отношение оказалось равным 0,139, при 16 кв — 0,037 (λ 4400 Å). Таким образом, при достаточно большом напряжении введение добавочного промежутка не должно сильно влиять на яркость и температуру канала разряда в капилляре.

Автор выражает глубокую благодарность М. П. Ванюкову за постоянный интерес к работе, ценные советы и обсуждение результатов измерений.

Поступило
30 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Бабушкин, ЖЭТФ, 14, 279 (1944). ² М. П. Ванюков, А. А. Максимова, Я. Урес, Оптика и спектроскопия, 4, 90 (1958). ³ Н. Н. Огурцова, И. В. Подмошенский, Оптика и спектроскопия, 4, 539 (1958). ⁴ Н. Маескер, Zs. f. Phys., 129, 108 (1951). ⁵ М. П. Ванюков, А. А. Максимова, Н. В. Паразинская, Оптика и спектроскопия, 1, 642 (1956).

В. Л. ИНДЕНБОМ и Г. Е. ТОМИЛОВСКИ

МИКРОСТРУКТУРА НАПРЯЖЕНИЙ В ЛИНИЯХ СКОЛЬЖЕНИЯ И ДИСЛОКАЦИИ*

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 23 VI 1958)

Дислокационная структура границ разориентированных блоков в свете последних экспериментальных данных не вызывает особых сомнений, но вопрос о дислокационной природе линий скольжения остается еще недостаточно выясненным. В недавних работах Р. И. Гарбера, И. В. Обреимова и Л. М. Полякова⁽¹⁾ и А. А. Бочвара и Ю. А. Преображенской⁽²⁾ вновь высказывается сомнение в существовании связи линий скольжения с обычным трансляционным сдвигом и обсуждаются возможности появления линий скольжения в результате последовательного раскрытия и захлопывания микротрещин. Фактически упомянутые авторы полагают, что дискретность трансляции характеризуется смещениями на много межатомных расстояний, в то время как согласно дислокационным представлениям дискретность трансляции отвечает шагам в один параметр решетки вдоль направления скольжения, т. е. такому последовательному пересоединению межатомных связей, как будто в кристалле перемещаются «лишние» полуплоскости. В простейшей дислокационной модели линии скольжения граница скользящих блоков может быть представлена в виде последовательности равноотстоящих краевых дислокаций, лежащих в общей плоскости скольжения («горизонтальный» ряд краевых дислокаций). Каждая линия дислокации отвечает краю «лишней» плоскости, оканчивающейся на плоскости скольжения. Окаймляющие линии скольжения макроскопические напряжения, наблюдавшиеся многими авторами и количественно изученные в работах И. В. Обреимова и Л. В. Шубникова⁽³⁾ и Ная⁽⁴⁾, согласно этой схеме однозначно определяются плотностью дислокаций.

В работе⁽⁵⁾ нами было показано, применительно к кристаллу корунда, что сопоставление напряжений, измеренных оптическим методом, с плотностью дислокаций, найденной по методу избирательного травления, дает удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных. Таким образом, измерение макроскопических напряжений позволило установить, что на каждую фигуру травления, предположительно отвечающую концу линии атомарной дислокации, действительно в среднем приходится сдвиг, приблизительно равный параметру решетки в направлении скольжения (для Al_2O_3 8,3 Å).

Для окончательного решения вопроса о дислокационной структуре линий скольжения необходимо, однако, разрешить тонкую структуру поля напряжений, выявить эффекты, вызываемые отдельными дислокациями, и показать, что эта структура отвечает предполагаемому расположению дислокаций. Распределение напряжений вокруг одиночной краевой дислокации с «лишней» плоскостью, параллельной оси Y , и вектором Бюргерса b , направленным вдоль оси X , дается функцией напряжений

$$\psi_0 = - \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} y \ln \sqrt{x^2 + y^2} \quad (1)$$

(G — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона). Для подсчета напряжений, вызываемых горизонтальным рядом краевых дислокаций, нужно сложить функции напряжений, отвечающие всем дислокациям ряда.

* Доложено на международной конференции по механическим свойствам металлов 21 V 1958 г.

Для упрощения вычислений перейдем к координатам $z = x + iy$; $z^* = x - iy$. Функция напряжений n -й дислокации, расположенной в точке $x = nh$, $y = 0$, запишется в виде

$$\psi_n = \frac{iGb}{4\pi(1-\nu)} (z - z^*) \ln \left| \frac{z - nh}{nh} \right|. \quad (2)$$

Чтобы предотвратить расходимость при последующем суммировании, здесь по сравнению с выражением (1) добавлен лишний член, линейный по координатам и не вносящий вклада в величину напряжений, определяющихся вторыми производными функции напряжений

$$\frac{\sigma_x + \sigma_y}{2} = 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial z^*}, \quad (3)$$

$$\frac{\sigma_x - \sigma_y}{2} - i\tau_{xy} = -2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}. \quad (4)$$

Используя известное представление ⁽⁶⁾

$$\sin x \equiv x \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{x^2}{\pi^2 n^2} \right), \quad (5)$$

можно вычислить суммарную функцию напряжений

$$\psi = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \psi_n = \frac{iGb}{4\pi(1-\nu)} (z - z^*) \ln \left| \frac{1}{\pi} \sin \pi \frac{z}{h} \right|. \quad (6)$$

С помощью формул (3) и (4) отсюда получаем

$$\frac{\sigma_x + \sigma_y}{2} = -\frac{Gb}{2(1-\nu)h} \frac{\operatorname{sh}(2\pi y/h)}{\operatorname{ch}(2\pi y/h) - \cos(2\pi x/h)}, \quad (7)$$

$$\frac{\sigma_x - \sigma_y}{2} = -\frac{Gb}{2(1-\nu)h} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{y \operatorname{sh}(2\pi y/h)}{\operatorname{ch}(2\pi y/h) - \cos(2\pi x/h)} \right), \quad (8)$$

$$\tau_{xy} = \frac{Gb}{2(1-\nu)h} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{y \sin(2\pi x/h)}{\operatorname{ch}(2\pi y/h) - \cos(2\pi x/h)} \right). \quad (9)$$

Выражение (7) характеризует поле плотностей, определяющее, в частности, рассеяние света активной плоскостью скольжения. Благодаря этому эффекту линии скольжения иногда заметны в полированных прозрачных кристаллах. Выражения (8) и (9) определяют поле двупреломления, вызванного линией скольжения. На расстояниях, больших по сравнению с расстоянием между дислокациями, σ_y стремится к нулю, а σ_x приближается к макроскопическому значению $\sigma_x = -\frac{Gb}{(1-\nu)h} \operatorname{sign} y$.

Рис. 1 иллюстрирует расчетную поляризационно-оптическую картину, которая должна наблюдаться в скрещенных николях при расположении креста осей поляризатора и анализатора диагонально по отношению к линии скольжения (рис. 1, а) и параллельно линии скольжения и «лишним» плоскостям (рис. 1, б). В первом случае, обычно используемом при исследовании линий скольжения, поле двупреломления описывается формулой (8). В макроскопических полосах двупреломления разного знака, окаймляющих линию скольжения, выявляются узкая переходная полоса и местные искажения вблизи линий дислокаций, сходные с картиной двупреломления, отвечающей одиночной дислокации (рис. 1, в(?)). На расстояниях порядка 20% h двупреломление практически уже нельзя отличить от макроскопического.

Более удобен для исследования микроструктуры напряжений второй случай (рис. 1, б), когда полосы макроскопического двупреломления подавлены и против каждой линии дислокации располагается характерная

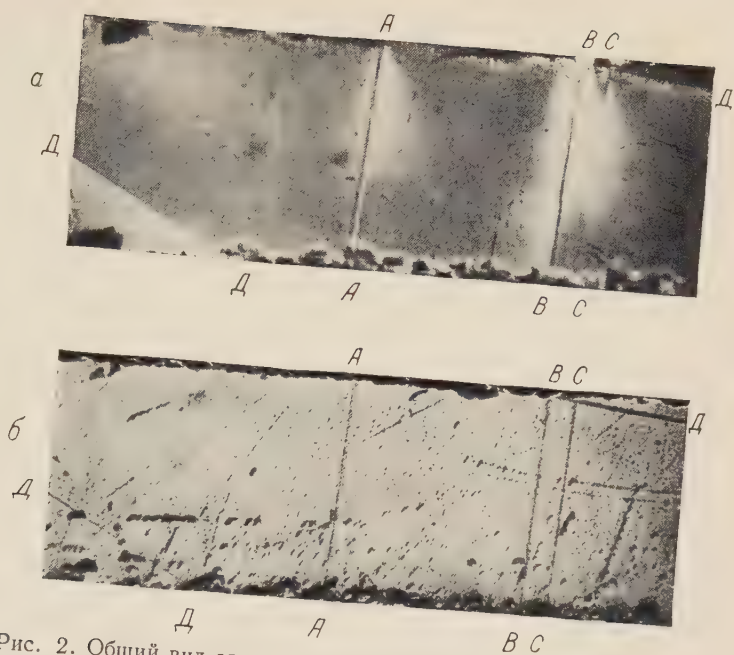


Рис. 2. Общий вид одного из обследованных образцов корунда. Поляризационно-оптическая картина (а) согласуется с картиной расположения фигур травления (б). А, В, С — линии скольжения, Д — границы двойников. 30 ×

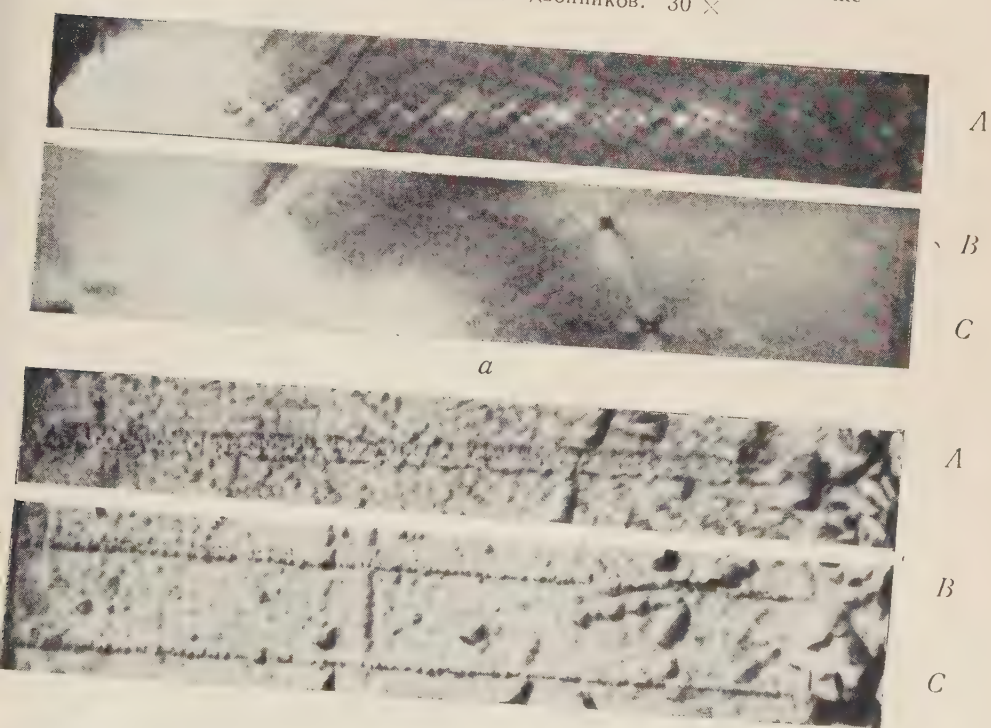


Рис. 3. Структура линий скольжения. а — микроструктура напряжений, выявленная оптическим методом, б — расположение фигур травления на тех же участках образца. Сохранены обозначения рис. 2. 100 ×

лепестковая розетка с противоположными знаками двупреломления в соседних лепестках, сходная с розеткой, отвечающей одиночной дислокации (рис. 1, $z^{(7,8)}$). Но и в этом случае для оптического разделения отдельных дислокаций необходимо, конечно, чтобы дислокации не были изогнуты и наклонно расположены по отношению к направлению наблюдения. В противном случае эффекты от отдельных линий могут перекрыться, и дислокации не удастся разрешить.

Следует подчеркнуть, что ни в одной из многочисленных работ, посвященных оптическому исследованию линий скольжения, тонкая структура, иллюстрируемая рис. 1, не была обнаружена. Полагая, что главной причиной этого могло явиться наложение эффектов, отвечающих отдельным дислокациям, мы выбрали для исследования тонкие пластинки корунда, вырезанные из образцов с редкими линиями скольжения. О преимуществах корунда, как наиболее перспективного материала для выявления атомарных дислокаций, можно судить по табл. 1, связывающей плотность дислокаций с интенсивностью макроскопических напряжений, окаймляющих линии скольжения. При расчетах была учтена анизотропия упругих модулей и фототругих постоянных и использованы константы, указанные в работах $(^9)$ (NaCl), $(^{10,11})$ (LiF), $(^{12})$ (Tl(BrJ)), $(^5)$ (Al₂O₃).

Чувствительность оптического метода выявления дислокаций определяется произведением вектора Бюргера на соответствующую фотоупругую постоянную и эффективную жесткость кристалла. В изотропном случае эффективная жесткость равна $2G/(1-\nu)$.

В кристаллах NaCl, наиболее часто используемых для оптического исследования линий скольжения, двупреломление порядка $1 \mu/\text{см}$ достигается лишь при расстоянии между дислокациями порядка разрешающей способности оптического микроскопа. Благодаря большой жесткости кристаллы Al₂O₃ оказываются более удобными, чем кристаллы Tl(Br, J), известные своей высокой оптической активностью.

На рис. 2 показан общий вид одного из обследованных образцов. Пластинки вырезались по базису из булек синтетического лейкосапфира и шлифовались до толщины порядка $0,5 \text{ мм}$. Просмотр в поляризованном свете выявляет линии скольжения и двойники (рис. 2, а). При диагональной ориентровке поляризатора и анализатора хорошо видны макроскопические напряжения, окаймляющие линии скольжения. Травление того же образца в расплаве бисульфата калия или в кипящей ортофосфорной кислоте (рис. 2, б) дает рисунок линий скольжения и границ двойников, хорошо согласующийся с оптической картиной. При повторном шлифовании и травлении изменяется лишь расположение фигур травления, связанных случайными царапинами на поверхности образца.

Рис. 3 иллюстрирует картину микронапряжений в линиях скольжения, обнаруженную нами после того, как были погашены полосы двупреломления, отвечающие макроскопическим напряжениям. На этом же рисунке

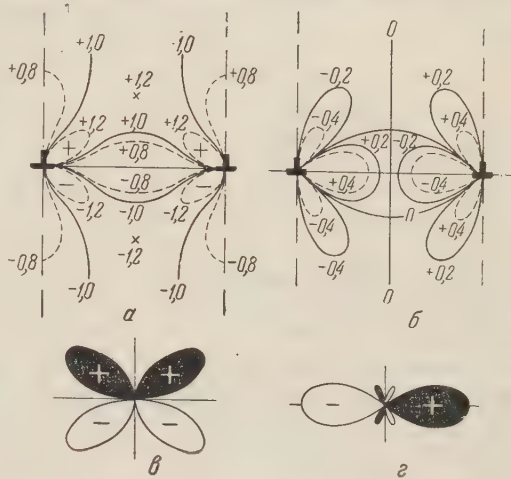


Рис. 1. Поляризационно-оптическая картина, отвечающая линии скольжения. Рассчитана при условии расположения креста осей поляризатора и анализатора диагонально (а) и параллельно (б) линии скольжения. За единицу принято двупреломление, отвечающее макроскопическим напряжениям. Одиночная краевая дислокация при этих ориентировках поляризатора и анализатора дает соответственно розетки в и г

приведены фотографии, показывающие распределение фигур травления в тех же участках образца. Наиболее яркая картина, наблюдаемая в линии *A*, оказывается гораздо более сложной, чем расчетная схема рис. 1. Фактически оптическая картина больше походит на веревку, свитую из трех жгутов, чем на одинарный ряд розеток. Интересно заметить, однако, что травление этой линии дает тройной ряд фигур, т. е. в данном случае мы действительно имеем дело не с линией, а с полосой скольжения.

Таблица 1

Разрешающая способность оптического метода исследования дислокаций

	NaCl	LiF	Tl (Br, J)	Al ₂ O ₃
Плоскость скольжения	(110)	(110)	(110)	(11 $\bar{2}$ 0)
Направление скольжения	[110]	[110]	[001]	[1100]
Направление наблюдения	[001]	[001]	[110]	[0001]
Фотоупругая постоянная, см ² /кг	1,55·10 ⁻⁷	1,31·10 ⁻⁷	28,5·10 ⁻⁷	2,1·10 ⁻⁷
Эффективная жесткость кристалла, кг/см ²	3,6·10 ⁵	14·10 ⁵	2,9·10 ⁵	37·10 ⁵
Вектор Бюргерса, Å	3,97	2,85	4,15	8,3
Расстояние между дислокациями (в μ), при котором скачок двупреломления достигает 10 ⁻⁴	0,22	0,52	3,4	6,4

Менее сложная оптическая картина наблюдается в линии *B*, отвечающей двойному ряду фигур травления, но ближе всего одиночной линии скольжения соответствует линия *C*. Здесь одиночный ряд фигур травления отвечает однорядной последовательности розеток двупреломления. Даже в последнем случае трудно выделить индивидуальные розетки и сопоставить их с расчетной картиной рис. 1, б, однако бросается в глаза соответствие между плотностью фигур травления и структурой поля двупреломления. Это позволяет надеяться, что обнаруженные микронапряжения являются теми самыми микронапряжениями, которые фигурируют в дислокационной схеме линии скольжения и отвечают представлению об атомарной дискретности трансляционного сдвига.

Микроструктура напряжений была отмечена нами практически во всех линиях и полосах скольжения, обнаруженных в обследованных образцах синтетического корунда. В некоторых случаях в линиях скольжения наблюдалось возрастание плотности фигур травления и интенсивности двупреломления вблизи границ двойников и блоков мозаики, что, по-видимому, отвечало скоплению дислокаций на препятствиях.

В заключение следует подчеркнуть, что иллюстрируемые рис. 3 и табл. 1 возможности оптического метода исследования дислокаций могут быть использованы не только при исследовании атомной структуры линий скольжения, но и при решении других задач, требующих изучения механизмов коллективного перемещения атомов в кристаллах.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
20 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. И. Гарбер, И. В. Обреимов, Л. М. Поляков, ДАН, 108, 4 (1956).
- ² А. А. Бочвар, Ю. А. Преображенская, ДАН, 113, 564 (1956).
- ³ И. В. Обреимов, Л. В. Шубников, ЖРФХО, 58, 817 (1926).
- ⁴ J. F. Nye, Proc. Roy. Soc., A, 200, 47 (1949).
- ⁵ В. Л. Инденбом, Г. Е. Томиловский, ДАН, 115, 723 (1957).
- ⁶ И. М. Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, 1948, стр. 272.
- ⁷ В. Л. Инденбом, Г. Е. Томиловский, Кристаллография, 2, 190 (1957).
- ⁸ В. Л. Инденбом, М. А. Чернышева, ДАН, 159, 596 (1956).
- ⁹ F. Roskels, Ann. Phys. u. Chem., 37, 144 (1889).
- ¹⁰ В. М. Краснов, А. В. Степанов, ЖЭТФ, 23, 199 (1952).
- ¹¹ J. J. Gilman, Trans. AIME, 209, 449 (1957).
- ¹² В. М. Краснов, А. В. Степанов, ЖЭТФ, 23, 199 (1952).

А. В. АБЛОВ и Т. И. МАЛИНОВСКИЙ

СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
АМИНОВ К ГАЛОГЕНИДАМ ЦИНКА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 26 VI 1958)

Имеются две тесно связанные между собой теории, которые пытаются объяснить влияние, оказываемое лигандами на поведение d -электронов центральных атомов элементов, занимающих середину первого большого периода системы Д. И. Менделеева.

Первая, называемая также теорией кристаллического поля, исходит из предпосылки, что в комплексах связь между центральным атомом и лигандами (ионами и полярными молекулами) является электростатической. В ходе рассуждений вытекает, что потенциальная энергия электронов вырожденных d -состояниях изменяется в электрическом поле лигандов. В последнее время эта теория была применена для объяснения спектров поглощения и устойчивости многих комплексных ионов.

Уильямс ⁽¹⁾ считает, что эта теория в ее современной форме делает не соответствующие действительности предположения относительно силы электростатического поля, образуемого различными лигандами. А. В. Аблов и М. П. Филиппов ^(2,3) показали, что первая полоса поглощения комплексов трехвалентного кобальта типа $[\text{Co en}_2(\text{Амин})\text{Гал}]\text{X}_2$ не зависит от дипольного момента ароматического амина, что находится в противоречии с электростатической теорией спектров поглощения комплексных соединений, развитой Гартманом ^(4,5) на основе теории кристаллического поля.

Вторая теория предполагает, что связь в комплексах имеет частично ковалентный характер. Для применения этой теории можно пользоваться методом наложения валентных схем или методом молекулярных орбит. Ван-Флек ⁽⁶⁾ рассмотрел связывающие и разрыхляющие состояния между комбинациями σ -орбит лигандов и d_{γ} -орбит катиона. Гриффитс и Оуэн ⁽⁷⁾ добавляют дополнительно π -орбиты для случая, когда катион является акцептором. Подробное рассмотрение этого вопроса показывает, что с увеличением числа ненасыщенных лигандов в комплексе его устойчивость должна повышаться. Уильямс ⁽¹⁾ считает, что связывающие pd_{π} состояния могут иметь решающее значение для формы молекул даже у элементов с заполненными d -оболочками. По этой причине комплексные соединения цинка с ароматическими аминами должны иметь октаэдрическое строение.

Эти выводы не подтвердились на соединениях двухвалентного кобальта. Действительно, в то время как дигидрат хлористого кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8) и фиолетовая форма дипиридината хлористого кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Py}$ (9) образуют цепочечные структуры с координационными числами у кобальта, равными 6, — продукт присоединения пара-толуидина к хлористому кобальту $\text{CoCl}_2 \cdot 2n = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ имеет молекулярную решетку. В молекуле вокруг атома кобальта расположены два атома хлора и два атома азота ^(10, 11).

Известно, что диаммиакат хлористого цинка, соответственно бромистого цинка, образует молекулярную кристаллическую решетку, где каждый

атом цинка окружен двумя атомами галогена и двумя молекулами аммиака, расположенными в вершинах искаженного тетраэдра ⁽¹²⁾. В молекуле дихлордиамминцинка связи Zn—Cl и Zn—N являются ковалентными, длины которых соответственно равны $2,30 \pm 0,06$ и $2,0 \pm 0,1$ Å.

Представляло особый интерес выяснить строение продуктов присоединения ароматических аминов к солям цинка. С этой целью была изучена структура продукта присоединения пара-толуидина к хлористому цинку $\text{ZnCl}_2 \cdot 2n = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Это соединение получалось при смешивании

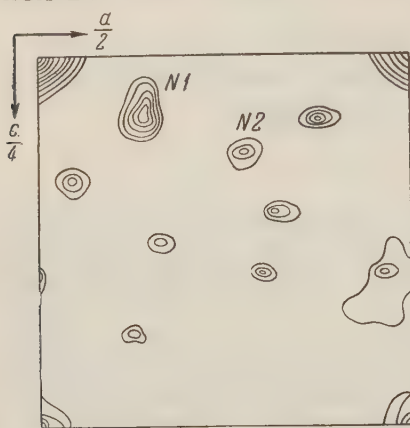


Рис. 1. Проекция функции межатомных векторов $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ на плоскость (010). № 1 — пик, соответствующий вектору Zn—Cl, № 2 — пик, соответствующий вектору Cl—Cl

слегка нагретых растворов безводного хлористого цинка и пара-толуидина в абсолютном этиловом спирте. При охлаждении выделились бесцветные игольчатые пластинки, которые были промыты спиртом и высушены до постоянного веса в эксикаторе над хлористым кальцием.

Найдено % : Zn 18,63; Cl 20,3. $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$. Вычислено % : Zn 18,65; Cl 20,3.

Рентгеноструктурное исследование полученных кристаллов проводилось обычной методикой. Параметры моноклинной ячейки, определенные на камере качания, равны: $a = 12,44 \pm 0,05$ Å, $b = 4,78 \pm 0,02$ Å, $c = 26,2 \pm 0,1$ Å, $\beta = 93^\circ 30' \pm 30'$. Плотность, определенная пикнометрически, равна 1,52, что дает для числа формульных единиц элементарной ячейке $n = 4,06 \approx 4$. Плотность, определенная рентгенографически, равна 1,49. В результате интерпретирования рентгенгонометрических снимков установлен следующий закон погасаний:

ность, определенная рентгенографически, равна 1,49. В результате интерпретирования рентгенгонометрических снимков установлен следующий закон погасаний:

Тип рефлекса	Условие, при котором присутствует данный тип рефлекса
hkl	$h+k+l=2n$
$h0l$	$h=2n; l=2n$
$0k0$	$k=2n$

Эта закономерность соответствует пространственным группам J^2 , $a = c$ и $J_a = C_s^4$.

Дальнейшее исследование проводилось по рентгенгонометрическим снимкам, полученным в камере фотографирования обратной решетки Мо—K α -излучением. Общее число рефлексов, использованных с разверткой $h0l$, $h1l$ и $h2l$, равно 421. Интенсивность оценивалась визуально, по маркам почернения. Значения F^2 находились с учетом кинематического и полярного факторов. На основе этих данных были построены двухмерные F_{hkl}^2 -ряды для нулевой, первой и второй слоевых линий

$$P_K(x, z) = \sum_{h=K} \sum_{l=K} F_{(hkl)}^2 \cdot \cos 2\pi (hx/a + lz/c)$$

($K = 0, 1, 2$). На проекции четко выявились максимумы 1 и 2 (рис. 1), которые были отождествлены с векторами Zn—Cl и Cl—Cl. Из анализа взятых двухмерных F_{hkl}^2 -рядов по первой и второй слоевым линиям $P_1(xz)$ и $P_2(xz)$ удалось установить, что вектор Cl—Cl параллелен плоскости XOZ, откуда вытекает, что атомы хлора связаны осью 2-го порядка, проходящей через атом цинка. Из сравнения высот пиков на проекциях пе

вой и второй слоевых линий ($P_1(xz)$ и $P_2(xz)$) было выяснено, что атом хлора находится на высоте $y/b = 0,3$ относительно плоскости, в которой находится атом цинка. Расстояние $Zn-Cl$ равно $2,35 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Это значение, ввиду использованного метода взвешенных проекций межатомных векторов, не может претендовать на большую точность.

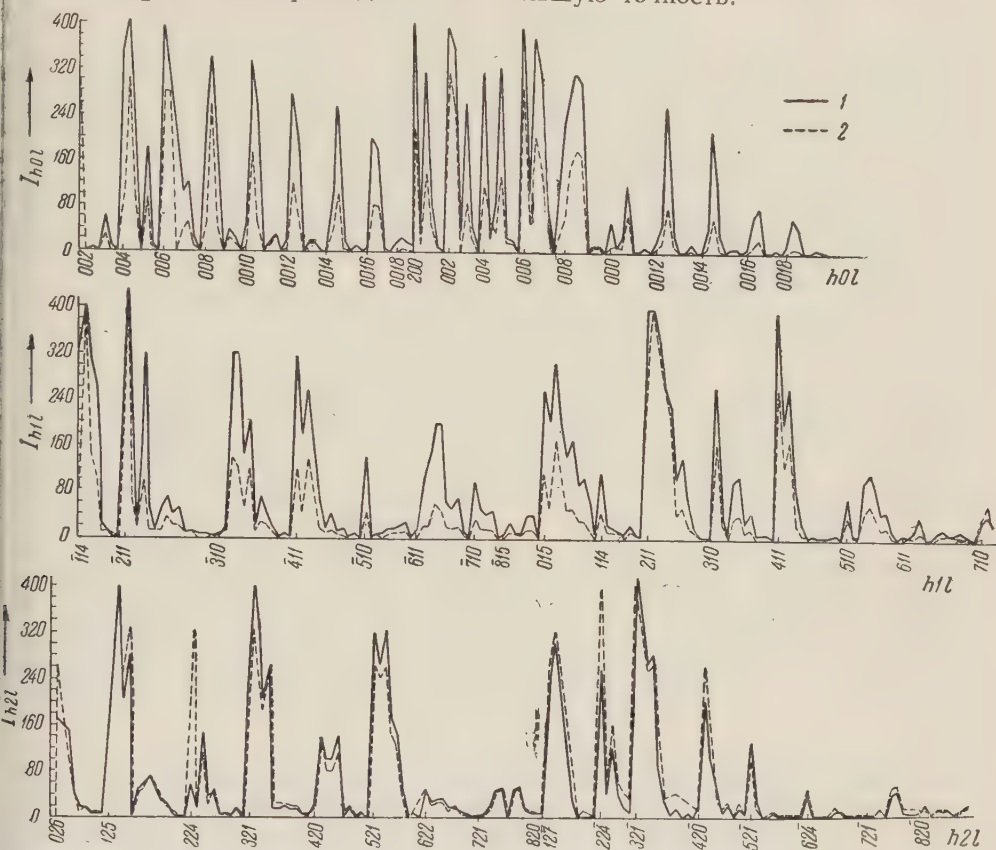


Рис. 2. График сравнения интенсивностей (I) рефлексов $ZnCl_2 \cdot 2n$ -толуидин (1) и $CoCl_2 \cdot 2n$ -толуидин (2)

Найденное расстояние свидетельствует о предпочтительно ковалентной связи центрального атома с галогеном, так же как и в структуре $CoCl_2 \cdot 2n$ -толуидин (¹¹). Близость параметров решетки, совпадение пространственных групп симметрии, а также подобие диаграмм проекций межатомных векторов заставили предположить изоструктурность продуктов присоединения пара-толуидина к хлористому цинку и хлористому кобальту. Были построены графики сравнения интенсивности ди-пара-толуидиндихлоркобальта и ди-пара-толуидиндихлорцинка. Как видно из рис. 2, интенсивности обоих соединений имеют один и тот же характер изменений от рефлекса к рефлексу, что подтвердило изоструктурность этих соединений.

Отсюда вытекает, что структура $ZnCl_2 \cdot 2n$ -толуидин молекулярная. Атом цинка находится в центре почти правильного тетраэдра, две вершины которого заняты атомами Cl и две — атомами N.

Таким образом, замена аммиака на ароматические амины не изменяет координационного числа у цинка в соединениях типа $ZnCl_2 \cdot 2A$, так как это было найдено и у соответствующих соединений двухвалентного кобальта.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность члену-корреспонденту АН СССР Я. К. Сыркину за обсуждение результатов.

Молдавский филиал
Академии наук СССР

Поступило
23 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. J. P. Williams, J. Chem. Soc., 1956, 8. ² А. В. Аблоу, М. П. Филиппов, Журн. неорг. хим., 2, 42 (1957). ³ А. В. Аблоу, М. П. Филиппов, Журн. неорг. хим., 2, 2390 (1957). ⁴ F. E. Ilse, H. Hartmann, Zs. Naturforsch. 6a, 751 (1951). ⁵ H. Hartmann, H. Schläfer, Angew. Chem., 66, 768 (1954). ⁶ J. H. Van Vlesck, J. Chem. Phys., 3, 807 (1955). ⁷ J. H. Griffiths, J. Owen, Proc. Roy. Soc., A, 226, 96 (1954). ⁸ Б. К. Вайнштейн, ДАН, 68, 301 (1949). ⁹ J. D. Dunitz, Acta Cryst., 10, 307 (1957). ¹⁰ Г. Б. Бокий, Т. И. Малиновский, А. В. Аблоу, Кристаллография, 1, 49 (1956). ¹¹ Т. И. Малиновский, Кристаллография, 2, 734 (1957). ¹² G. H. McGillavry, J. M. Bijvoet, Zs. Kristallogr., (A) 94, 249 (1936).

Л. В. АБРАМОВА, Н. И. ШЕВЕРДИНА
и член-корреспондент АН СССР К. А. КОЧЕШКОВ

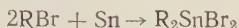
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ В РЕАКЦИИ МЕЖДУ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ОЛОВОМ И ГАЛОИДНЫМИ АЛКИЛАМИ

В области радиационной химии значительное число работ посвящено изучению реакций под действием излучений высокой интенсивности на воду и водные растворы. В значительно меньшей мере затронуты пока реакции органических соединений, а также неводные среды. Наконец, насколько нам известно, вовсе не изучены процессы в металлоорганической химии под влиянием подобных излучений.

При систематическом изучении этого вопроса в разных направлениях нами была исследована реакция взаимодействия галоидных алкилов и арилов с различными металлами, и в качестве одного из примеров, интересных как в теоретическом, так и в практическом* отношении,— реакция взаимодействия галоидных алкилов с металлическим оловом.

Реакция эта, выражаемая суммарным уравнением



и протекающая, вероятно, по более сложному механизму (см. ниже), не имеет места при обыкновенной температуре. Осуществление ее требует относительно высоких температур (200° ⁽¹⁾, 300 — 350° ⁽²⁾)**.

Вследствие жестких условий реакции конечный продукт загрязнен примесью значительных количеств (до 25%) R_3SnX и пр. При неизбежном здесь применении запаянных сосудов наблюдались ⁽¹⁾ сильные взрывы за счет накопления газообразных продуктов.

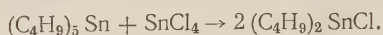
Кроме того, как было показано Вандеркерком и Люntenом ⁽⁵⁾, вышеуказанная реакция ограничена низшими алкилами (метил, этил). При нагревании бромистого *n*-бутила и олова до 180° в течение нескольких часов вещества не взаимодействуют между собою: пары бромистого *n*-бутила, пропущенные через расплавленное олово, дают тот же отрицательный результат; наконец, в противоположность тому, что имеет место при получении галоидопроизводных метилкремния или метилгермания ⁽²⁾, пропускание паров хлористого *n*-бутила над сплавом олово—медь при 300° приводит лишь к образованию бутена, хлористого олова и других неметаллоорганических продуктов.

Поэтому органические соли ди-*n*-бутилолова, например малеат или лаурат, дающие наибольший эффект при стабилизации хлорвинильных пласти-

* Оловоорганические соединения класса R_2SnX_2 описаны в литературе в качестве стабилизаторов для хлорвинильных пластиков ⁽³⁾, а также в качестве катализаторов при получении полиэфиров ⁽⁴⁾.

** Только для практически малопримемлемых йодистых алкилов можно было осуществить (Кахур, 1860) реакцию на солнечном свете (одновременно шло частичное разложение с выделением йода).

ков, получались указанными авторами обходным путем, через диспропорционирование тетраалкильных соединений олова по методу Кочешкова (6)



Несмотря на то, что выходы здесь были близки к количественным, не обходимо было предварительное получение тетрабутилолова.

Следовательно, представляло существенный интерес найти новый путь прямого получения дугалоидного алкилолова, который давал бы возможность вести процесс при обыкновенном давлении и температуре и исполнял бы новые источники энергии.

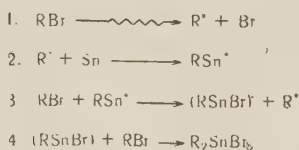
Поэтому мы поставили своей задачей изучить реакцию взаимодействия галоидных алкилов с металлическим оловом в условиях облучения и γ -лучами. Как следует из нижеприведенных данных, реакция между бромистыми алкилами и оловом имеет место при обычной температуре, достигая выхода 55 мол. на 100 эв (считая на галоидный алкил).

В отличие от реакции между RBr и оловом в условиях нагревания ($\sim 200^\circ$) здесь имеет место образование лишь следов R_3SnX .

При применении хлористых алкилов (на примере хлористого *n*-пропила реакция не идет. В случае подвижного хлора (пример — хлористый бензил) она приводит к образованию небольших количеств дибензила и двухлористого олова.

Йодистые алкилы реагируют при облучении легко, выходы достигают 60 мол. на 100 эв.

Что касается механизма реакции, то можно предположить (в качестве одной из возможных схем) его цепной характер с образованием свободных радикалов $R\cdot$ с последующим промежуточным образованием оловоорганического радикала *:



Сопоставляя на основании наших и литературных данных поведение различных галоидных алкилов в реакции с оловом при различных видах воздействия (термическом, γ -излучении и ультрафиолетового света), отметим следующее:

1. Хлористые алкилы и олово (в отсутствие катализатора) не дают оловоорганических соединений ни при каком виде воздействия (реакции в ином направлении).

2. Бромистые алкилы и олово образуют оловоорганические соединения при облучении γ -лучами и при термическом воздействии (в последнем случае с ограничением для низших радикалов). Ультрафиолетовое освещение без воздействия.

3. Йодистые алкилы и олово дают, наоборот, оловоорганические соединения при всех упомянутых выше видах воздействия.

Экспериментальная часть

Метод работы и реагенты. В качестве источника излучения применялся Co^{60} , который соответствовал $21 \cdot 10^3$ г-эв радия. Облучение проводилось в стеклянных ампулах диаметром 10 мм и высотой 150 мм, вытянутых в открытый капилляр. Температура во время опыта не превышала 30° . В случае бромистого этила во время опыта происходило частичное улетучивание бромидов, и опыты были прерваны несколько ранее. Во всех случаях ампула одной стороной была повернута к источнику излучения.

* Сравни, например, механизм реакции между галоидными алкилами и ртутью в условиях ультрафиолетового облучения (7).

лучения и во время облучения оставалась неподвижной; мы также не производили никакого перемешивания, последнее, вероятно, улучшило бы выходы.

Галоидные алкилы очищались и высушивались, как обычно. Мы пользовались препаратами, кипевшими в пределах 1—2°, и работали, как правильно, со свежеперегнанными галоидопроизводными. Металлическое олово (марки «чистое») измельчалось в порошок в его хрупком состоянии выше 200°. По охлаждении порошок промывался спиртом, сухим эфиром и сушился на воздухе при обыкновенной температуре. Олово, не вошедшее в реакцию, могло быть использовано повторно.

Взаимодействие олова с бромистым *n*-бутилом при облучении γ -лучами. Порошок металлического олова (полученный, как описано выше) в количестве 33 г (0,278 ат) заливался в ампуле 4 мл (5,1 г; 0,037 моля) бромистого *n*-бутила. (Следовательно, берется весьма значительный избыток олова против уравнения; над металлом находится небольшой слой бромида.) Был поставлен ряд опытов с разным временем облучения, что позволило установить выход в зависимости от интегральной дозы облучения (см. табл. 1).

По окончании облучения жидкую часть, состоящую из смеси не вошедшего в реакцию бромида и продукта реакции, сливали через фильтр. Интересно отметить, что в отличие от опытов при высокой температуре (например, с C_2H_5Br по Грютнеру и Краузе ⁽¹⁾) жидкая часть сохранила свой начальный цвет, не побурела, не осмолилась и не дымила (бромистый водород). Она имела слабый запах R_3SnX (как известно, примеси, весьма значительной при термическом получении). Олово, слипшееся в плотную массу, промывалось несколько раз низкокипящим (~40°) петролейным эфиром, и промывной петролейный эфир смешивался с основным фильтратом. После отгонки эфира и не вошедшего в реакцию исходного бромистого бутила остается жидкое двубромистое ди-*n*-бутилолово. Оно идентифицируется путем превращения с помощью аммиака в окись и затем при действии хлористого водорода в соответствующий дихлорид; т. пл. 40°, по литературным данным ⁽⁵⁾ т. пл. двухлористого ди-*n*-бутилолова 40,5°. Выход (считая на взятый бромид) достигает 55 мол. на 100 эв.

Взаимодействие олова с бромистым *n*-пропилем или бромистым этилом при облучении γ -лучами. В аналогичных соотношениях и условиях облучения облучение смеси бромистого *n*-пропила и порошкообразного олова приводит к образованию двубромистого ди-*n*-пропилолова. После обычной обработки, отгонки петролейного эфира и не вошедшего в реакцию бромида и охлаждения, получено кристаллическое вещество с т. пл. после перекристаллизации из *n*-гексана 48°; в литературе т. пл. 49° ⁽⁸⁾.

Как и в предыдущем опыте, реакционная смесь после облучения почти не загрязнена примесью бромистого три-*n*-пропилолова, не дымит и не имеет признаков осмоления. Выходы см. табл. 1.

При облучении, как описано выше, 4 см³ смеси бромистого этила и 33 г олова и обычной обработки мы получили двубромистое диэтилолово с выходом 38 мол. на 100 эв (интегральная доза 50·10⁶ г). После обычной обработки получено 4,4 г двубромистого диэтилолова с т. пл. 63°; по литературным данным т. пл. 64° ⁽¹⁾.

Таблица 1

Интегральная доза 10 ⁶ , г	<i>n</i> -(C ₃ H ₇) ₂ · ·SnBr ₂ , г	Выход, мол/100 эв	<i>n</i> -(C ₄ H ₉)· ·SnBr ₂ , г	Выход, мол/100 эв
13,4	—	—	1,7	52
15,5	1,9	57	—	—
21,0	2,1	57	—	—
24,0	2,4	58	2,8	58
29,0	2,7	55	3,3	58
32,0	2,9	52	—	—
36,7	3,5	55	—	—
42,0	4,2	55	—	—
49,0	—	—	4,9	56
61,0	—	—	6,7	57

Представляло интерес исследовать попутно отношение получаемых дибромидов к облучению. Небольшое количество чистого дибромистого диэтилолова или ди-*n*-пропилолова было подвергнуто облучению γ -лучами. По крайней мере при интегральной дозе $30 \cdot 10^6$ г не происходит сколько-нибудь заметного разложения. Температуры плавления остаются неизменившимися.

Облучение ультрафиолетовым светом смеси бромистого этила и олова. Смесь бромистого этила (или соответственно бромистого *n*-пропила) с избытком порошка олова подвергалась облучению в кварцевой ампуле в течение 50 час. при 50° кварцевой лампой на расстоянии около 20 см от источника. После обычной обработки мы не могли констатировать наличия какого-либо оловоорганического соединения.

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
5 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Grüttner, E. Krause, M. Wiernik, Ber., **50**, 1551 (1917).
² A. C. Smith, E. C. Rochow, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4103 (1953). ³ H. Smith, Plastics, **17**, 264 (1952); V. W. Fox, I. G. Hendricks, H. J. Ratti, Ind. and Eng. Chem., **41**, 1774 (1949). ⁴ J. R. Caldwell, US Pat. 272507, 11 X 1955.
⁵ G. J. M. Van der Kerk, J. G. D. Luijten, J. Appl. Chem., **4**, 301 (1954).
⁶ К. А. Кочешков, ЖРХО, **61**, 1385 (1929); Ber., **62**, 996 (1929). ⁷ О. А. Реутов, Усп. хим., **23**, 428 (1954). ⁸ К. А. Кочешков, ЖОХ, **5**, 211 (1935); Ber., **67**, 211 (1935).

Член-корреспондент АН СССР Б. А. ДОЛГОПОЛОС, Е. Н. КРОПАЧЕВА
и К. В. НЕЛЬСОН

**ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА
ПОД ВЛИЯНИЕМ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА**

Как известно, катализаторы Циглера приобрели в последнее время существенное значение для синтеза полимеров регулярной структуры, в частности полиизопрена (¹⁻⁴). Нарушение структуры цепи за счет образования транс-звеньев до настоящего времени связывалось только с влиянием физических и химических особенностей катализаторов на характер присоединения мономера (диена) в ходе процесса полимеризации. В настоящей работе показано, что нарушение регулярности структуры может быть обусловлено изомеризацией цис-звеньев в готовой полимерной цепи в транс-звенья под влиянием компонентов, применяемых для возбуждения процесса полимеризации. Попытки изомеризации натурального каучука в гуттаперчу под влиянием ультрафиолетового света и под влиянием йода (⁵) не дали ожидаемого эффекта. Впервые Ферри (⁷) установил, что под влиянием хлористого цинка и четыреххлористого титана натуральный каучук претерпевает изменения, сопровождающиеся, по данным рентгеноструктурного анализа, исчезновением эффектов кристаллизации при растяжении резин.

На основании полученных результатов авторы предполагают, что под влиянием указанных агентов происходит изомеризация цис-звеньев полимерной цепи натурального каучука в транс-звенья.

Впервые изомеризация цис-1,4-звеньев в транс-звенья в полибутадиене под влиянием ультрафиолетовых лучей в присутствии органических соединений брома или серы была осуществлена и доказана Голубом (⁷). В натуральном каучуке в аналогичных условиях образования транс-звеньев не наблюдалось.

Изучение изомеризирующего влияния $TiCl_4$ и алюминийорганических соединений проводилось нами в растворах вальцованного натурального каучука (НК) в бензине, в запаянных стеклянных ампулах. Бензин перед употреблением сушился и перегонялся над натрием. Вся работа проводилась в среде сухого аргона. Для каждого образца определялись ненасыщенность и микроструктура цепи.

Исследование микроструктуры полиизопренов производилось по инфракрасным спектрам; относительное содержание различных конфигураций звеньев полимерной цепи определялось по поглощению в области $800-1000\text{ см}^{-1}$. При этом использовалась методика, разработанная ранее одним из нас (⁸). Результаты количественного исследования микроструктуры исходного образца НК и образцов, подвергнутых действию изомеризирующих агентов, содержатся в табл. 1, где приведено содержание цис-1,4; транс-1,4-, 1,2- и 3,4-конфигураций в расчете на концентрацию звеньев с двойной связью $C=C$.

Из приведенных данных следует, что компоненты катализатора Циглера, применяемые для осуществления процесса полимеризации ($TiCl_4$,

Изомеризация натурального каучука под влиянием TiCl_4 и алюминийорганических соединений при 90° и концентрации каучука в растворе 2%

№ образца	Изомеризующий агент	Содержание изомеризующего агента, вес. % к каучуку	Продолжительность реакции, час.	Неопределенность, % от теории	Структура по инфракрасным спектрам, %			
					цис-1,4	транс-1,4	3,4	1,2
1	—	—	—	99; 99,5	95	3	2	0
2	TiCl_4	10	10	86,5; 87	65	33	2	0
3	TiCl_4	10	10	84; 85	67	32	1	0
4	TiCl_4	10	10	не определялось	68	29	2	1
5	TiCl_4	50	10	61,5; 65,1	13	78	6	3
6	TiCl_4	10	1	75,4; 72,8	74	21	4	1
7	TiCl_4	10	20	68,5; 64,5	44	51	4	1
8	AlEt_2Cl	10	10	65; 65,5	58	40	2	0
9	AlEt_3	10	10	89; 85,4	49	47	2	2
10	Алюминийэтил-ди-(2-фенилбутил)	10	10	83; 81	69	30	1	0
11	Триизобутиалюминий	10	10	70; 74	43	54	2	1

AlR_3 , AlR_2Cl), оказывают изомеризующее действие на полимерную цепь натурального каучука.

На примере четыреххлористого титана было показано, что количество транс-звеньев возрастает с увеличением концентрации изомеризующего агента и продолжительности взаимодействия.

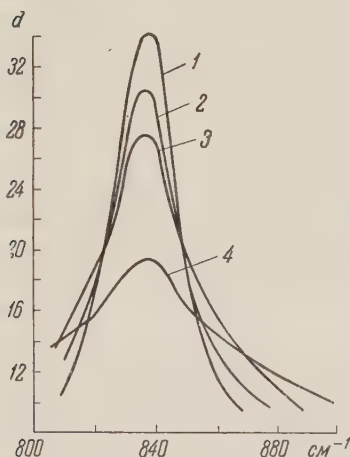
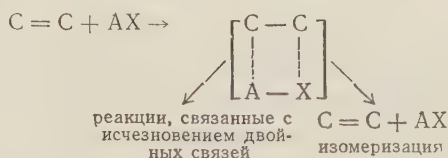


Рис. 1. Полосы поглощения инфракрасной радиации при различном содержании в полимерных цепях цис-транс-конфигураций. 1 — натуральный каучук (НК): цис 95%, транс 3%; 2 — изомеризованный НК: цис 65%, транс 33%; 3 — изомеризованный НК: цис 44%, транс 51%; 4 — изомеризованный НК: цис 13%, транс 78%

Обнаруженное нами явление изомеризации полиизопрена отчетливо иллюстрируется кривыми на рис. 1, где приведены полосы поглощения инфракрасной радиации, соответствующие различным содержаниям цис-и транс-звеньев.

Поскольку молярный коэффициент поглощения K для цис-звеньев полиизопрена при $\nu = 839 \text{ см}^{-1}$ равен 52, а для транс-звеньев в той же точке спектра составляет 28, то относительное уменьшение интенсивности полос поглощения, обусловленных цис-транс-конфигурациями и приведенных к одной и той же концентрации звеньев с двойной связью $\text{C}=\text{C}$, однозначно характеризует уменьшение содержания в полимерных цепях цис-звеньев и соответственно увеличение транс-конфигураций.

Процессы изомеризации, протекающие под влиянием указанных агентов, сопровождаются существенным уменьшением ненасыщенности полимера. Значительное понижение неопределенности, при сохранении растворимости полимера, обусловлено, по-видимому, в основном процессами циклизации внутри цепи, как это было рассмотрено в одной из наших работ. Уменьшение неопределенности связано со способностью указанных выше соединений присоединяться к $C=C$ связи. Этому, по-видимому, предшествует стадия образования неустойчивого комплекса, способного распадаться с регенерированием исходных веществ. Изомеризация может протекать этой промежуточной стадией:



Нами было установлено, что в случае алюминийэтилдихлорида натуральный каучук подвергается более глубоким вторичным изменениям: процесс протекает в сторону образования нерастворимых высокоплавких аморфных порошков. Аналогичный эффект наблюдается в тех случаях, когда применяются большие количества $TiCl_4$ (100 вес.% к каучуку).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступило
22 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. E. Hogue, J. P. Kiehl, J. J. Shipman, Ind. and Eng. Chem., 48, № 4, 784 (1956). ² Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль, Хим. наука и пром., 2, 392 (1957). ³ И. И. Болдырева, Б. А. Долгоплоск и др., Хим. наука и пром., 2, 391 (1957). ⁴ R. P. Kenney, Kautschuk u. Gummi, 10, 126 (1957). ⁵ R. H. Meyer, C. Ferri, Helv. Chim. Acta, 19, 694 (1936). ⁶ C. Ferri, Rubb. Chem. and Technol., 11, № 1, 350 (1938). ⁷ M. A. Colub, J. Polym. Sci., 25, № 110, 377 (1957). ⁸ К. В. Нельсон, Изв. АН СССР, сер. физ.-матем. науки, 18, № 6, 741 (1954).

К. Б. ЗАБОРЕНКО, И. В. КОЛОСОВ и В. В. ФОМИН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ
ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СВИНЦА ИЗ ОПЫТОВ
ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ РАДИОАКТИВНОГО ИЗОТОПА МЕЖДУ
ОСАДКОМ И РАСТВОРОМ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 12 VII 1958)

В. Г. Хлопиным и его школой⁽¹⁾ было установлено, что при распределении микроэлемента между осадком и раствором изоморфного соединения макрокомпонента возможно достижение истинного термодинамического равновесия.

Рассмотрим сокристаллизацию как обратимую реакцию обмена ионов одинаковой валентности:



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{[m]_{\text{тв}} [M]_{\text{ж}}}{[m]_{\text{ж}} [M]_{\text{тв}}} \quad (1)$$

В этом уравнении m — микроэлемент, M — макроэлемент. Индексы указывают фазу (твердая и жидкая), в которой находятся ионы; в квадратных скобках даны их активности. Однако, если концентрация микрокомпонента в твердой фазе мала и ионная сила раствора поддерживается постоянно, то все коэффициенты активности являются практически постоянными величинами. Поэтому вместо активностей можно взять концентрации, включив все коэффициенты активности в константу равновесия. Уравнение (1) применимо и к случаю распределения изоморфных ионов макрокомпонента между поверхностью и раствором (первичная ионообменная адсорбция).

В. Г. Хлопиным⁽¹⁾ показано, что присутствие в водном растворе ионов комплексообразующих с одним из элементов m или M , вызывает изменение «константы» распределения. В дальнейшем мы будем называть коэффициентом распределения величину, которая получается при расчете по формуле (1), когда вместо равновесной концентрации подставляется определяемая из опыта аналитическая концентрация.

Изменение коэффициента распределения в зависимости от концентрации комплексообразующего иона указывает на существование комплексных ионов в растворе. Примеры такого влияния приведены в работах В. Г. Хлопина и А. П. Ратнера⁽²⁾ и Кединга⁽³⁾. В последнем случае можно показать, что изменение D определяется, в основном, изменением активности.

Нами предложен метод расчета определения состава и констант устойчивости комплексов ионов. Изучалось распределение в системе $\text{SrSO}_4\text{—Pb}^{212}\text{—SO}_4\text{—HCl}$. Опыты производились по хорошо известной методике, разработанной В. Г. Хлопиным и его учениками^(1,4,5). Если опытные данные выражаются формулой

$$D = \frac{x}{y} \frac{1-y}{1-x} \quad (2)$$

где x и y — доли микро- и макрокомпонентов в осадке, $1 - x$ и $1 - y$ — соответствующие доли в растворе), то в отсутствие комплексообразователя $D_0 = K$; в присутствии комплексообразователя, если в формулу (2) подставляются аналитические концентрации, коэффициент распределения является функцией концентрации ионов комплексообразователя. Расчеты существенно упрощаются, если макрокомпонент не образует прочных комплексных соединений с ионами комплексообразователя, а также основных или кислых солей и комплексные ионы не входят в решетку соединения макрокомпонента. При достижении равновесия в выбранной нами системе: $\text{Pb}^{2+} + \text{SrSO}_4 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + \text{Sr}^{2+}$

$$D_0 = \frac{[\text{PbSO}_4]_{\text{ТВ}} [\text{Sr}^{2+}]_{\text{Ж}}}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{Ж}} [\text{SrSO}_4]_{\text{ТВ}}} \quad (3)$$

Показано, что ионы стронция не образуют устойчивых комплексов соединений с ионами хлора. В присутствии хлор-ионов, образующих комплексные ионы типа $[\text{PbCl}_j]^{2-j}$, коэффициент распределения D будет отличаться от константы равновесия D_0 , так как вместо концентрации ионов $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{Ж}}$, которая должна входить в уравнение (3), будет подставляться аналитическая концентрация, равная в этом случае $C_{\text{Рб}} = [\text{Pb}^{2+}] (1 + \sum \beta_j [\text{Cl}']^j)$, где β_j — константа устойчивости соответствующих комплексов ионов PbCl_j^{2-j}

$$\beta_j = \frac{[\text{PbCl}_j^{2-j}]}{[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}']^j} \quad (4)$$

Поэтому коэффициент распределения

$$D = \frac{[\text{PbSO}_4]_{\text{ТВ}} [\text{Sr}^{2+}]_{\text{Ж}}}{[\text{SrSO}_4]_{\text{ТВ}} C_{\text{Рб}}} = \frac{[\text{PbSO}_4]_{\text{ТВ}} [\text{Sr}^{2+}]_{\text{Ж}}}{[\text{SrSO}_4]_{\text{ТВ}} [\text{Pb}^{2+}]_{\text{Ж}} (1 + \sum \beta_j [\text{Cl}']^j)} = \frac{D_0}{1 + \sum \beta_j [\text{Cl}']^j}$$

или

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \sum \beta_j [\text{Cl}']^j \quad (5)$$

Как видно, основное уравнение (5) для расчета состава и констант устойчивости комплексных соединений с использованием закона распределения аналогично известным уравнениям для ионного обмена и экстракции. Для определения j и β_j надо получить зависимость D от концентрации комплексообразователя при постоянной ионной силе раствора. Обработка полученных данных может быть произведена любым из известных методов⁽⁶⁻⁹⁾.

Экспериментальная часть

Предварительно определялась растворимость сульфата стронция, меченого S^{35} , в растворах, содержащих HCl и HClO_4 в различных соотношениях, отвечающих ионной силе, равной единице. Как показали кинетические опыты, равновесие «снизу» устанавливалось довольно быстро — за 30—40 мин. (при скорости перемешивания 1300 об/мин). Определить растворимость «сверху» не удалось, так как получаются крайне стойкие пересыщенные растворы и пересыщение не снималось в течение нескольких дней. Поэтому для решения основной задачи применялось изучение распределения Pb^{212} между поверхностью осадка и насыщенным раствором данного состава.

В случае применения уравнений (2) и (3) к первичной обменной адсорбции концентрация $[\text{SrSO}_4]_{\text{ТВ}}$ пропорциональна весу осадка, что справедливо при использовании многократно перекристаллизованной суспензии. $\text{SrSO}_4]_{\text{ТВ}} = ky$; коэффициент пропорциональности k может быть объединен константой D , тогда $Dk = D'$.

Все опытные данные, приведенные в табл. 1, получены как среднее из 4—7 определений. Средняя квадратичная погрешность для значений растворимости и D' составляет соответственно не больше 4,5 и 10%. По данным последнего столбца построена зависимость функции

Таблица 1

Концентрация* HCl , мол/л	Растворимость SrSO_4 , г/л	D'	$\frac{D'_0 - 1}{D'} \cdot \frac{1}{[Cl']}$
0	1,94	0,39	
0,01	1,93	0,23	63
0,05	1,90	0,11	52
0,10	1,86	0,09	31
0,20	1,81	0,09	17
0,40	1,75	0,09	8
0,50	1,74	0,08	8
1,00	2,00	0,08	4

* Ионная сила растворов $\mu = 1$.

тельно. Последнее было подтверждено специальными адсорбционными опытами. Однако в области малых концентраций $[Cl']$, где адсорбцией отрицательно заряженных комплексных ионов можно пренебречь, становится возможным вычисление первой константы. Экстраполируя кривую (рис. 1

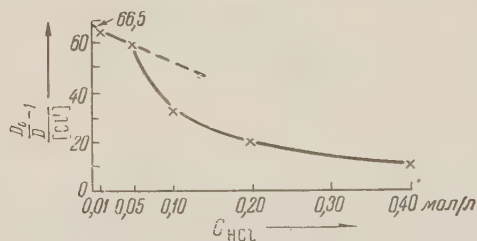


Рис. 1

до пересечения с осью ординат, получаем $\beta_1 = 65 \pm 9$; найденная величина существенно не отличается от известной в литературе (¹⁰).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Хлопин, Собр. соч., Изд. АН СССР, 1957. ² В. Г. Хлопин, А. П. Ратнер, ДАН, А, 723 (1930). ³ Н. Käding, Zs. phys. Chem., A, 162, 177 (1932). ⁴ В. Г. Хлопин, М. С. Меркулова, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 460. ⁵ В. Г. Хлопин, В. Н. Кузнецова, ЖФХ, 13, № 8, 1145 (1939). ⁶ I. Leden, Zs. phys. Chem., A, 188, 160 (1941). ⁷ S. Frogaеus, Acta Chem. Scand., 5, 139 (1951). ⁸ К. Б. Яцимирский, Журн. неорг. хим., 1, № 3 (1956). ⁹ В. В. Фомин, Усп. хим., 24, № 8, 1010 (1955). ¹⁰ А. М. Васильев, В. И. Прудкина, Журн. анал. хим., 6, № 4, 218 (1951).

В. И. ИВАНОВ, Б. А. ЗАХАРОВ, Г. А. КРЫЛОВА и Н. Г. ВЬЮНОВА
ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ГОМОГЕНИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПО МОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЕСУ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 11 VII 1958)

В предыдущем сообщении ⁽¹⁾ были экспериментально подтверждены наши теоретические представления о тесной связи прочности целлюлозных изделий с гомогенностью целлюлозы по длине цепных молекул. Расчетами

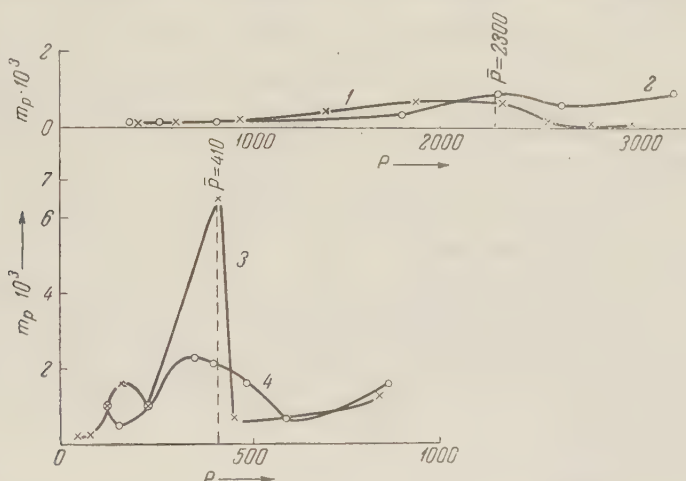


Рис. 1. Функция распределения массы. 1 — хлопковая целлюлоза по Тимеллу ⁽¹¹⁾, 2 — исходная хлопковая целлюлоза, приготовленная по Корею и Грею, 3 — хлопковая целлюлоза, обработанная разбавленной азотной кислотой, 4 — хлопковая целлюлоза, обработанная разбавленной соляной кислотой

по вязкости было показано ⁽²⁾, что гомогенность также имеет важное значение для вязкостного поведения концентрированных растворов целлюлозы. В связи с этим представляло интерес провести оценку отдельных химических процессов, используемых при переработке целлюлозы, с точки зрения гомогенизации. В литературе имеются данные, позволяющие сделать вывод, что в современных процессах варки ⁽³⁾, воздушного и химического предсозревания ^(4,5), отбелки ⁽³⁾, а также при гидролизе с соляной ⁽⁶⁾ и серной кислотами не достигается существенная гомогенизация целлюлозы.

Опыты по изучению поглощения целлюлозой кислот из водных растворов проведены с хлопковой целлюлозой (приготовленной по Корею и Грею) и древесной целлюлозой (сульфатной целлюлозой, полученной по методу, разработанному в Институте органической химии АН СССР). Обработку азотной кислотой осуществляли при 92° с концентрацией 0,2 N в течение 1 часа для хлопковой целлюлозы и 30 мин. для древесной целлюлозы. В таких же условиях хлопковая целлюлоза была обработана соляной кислотой.

Гомогенизирующий эффект оценивали по функции распределения массы, рассчитанной по данным несколько усовершенствованного стандартного⁽⁸⁾ осадительного фракционирования тринитроэфира целлюлозы. Степени полимеризации (P) рассчитывали из данных по вязкости разбавленных растворов тринитроэфира целлюлозы в этилацетате, пользуясь уравнениями Хаггинса⁽⁹⁾ и Ньюмана, Лёба и Конрада⁽¹⁰⁾.

Полученные экспериментальные результаты приведены на рис. 1 и 2. Хлопковая целлюлоза, приготовленная в нашей лаборатории (рис. 1, 2), а

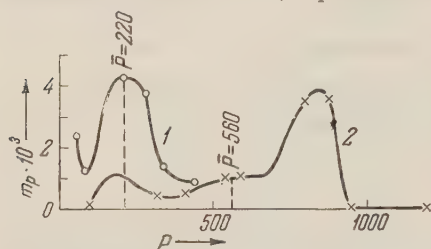


Рис. 2. Функция распределения массы. 1 — древесная целлюлоза, обработанная разбавленной азотной кислотой, 2 — исходная древесная сульфатная целлюлоза, обработанная по методу ИОХ АН СССР

также использованная Тимеллом (рис. 1, 2), обладают высокой молекулярно-весовой гетерогенностью. Обработка хлопковой целлюлозы соляной кислотой приводит к деградации длинных цепных молекул с некоторой гомогенизацией⁽⁴⁾, в то время как воздействие азотной кислоты сопровождается высокой гомогенизацией⁽³⁾.

Обработка древесной сульфатной целлюлозы по методу ИОХ АН СССР приводит к физико-химической гомогенизации целлюлозы с наличием максимума на кривой распределения массы при $P = 850$ (рис. 2, 2). Воздействие азотной кислоты на эту целлюлозу в течение 30 мин. привело также к гомогенизации, но максимум на кривой распределения массы более сдвинут в низкомолекулярную область и находится при $P = 220$.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что обработка целлюлозы разбавленной азотной кислотой может служить методом химической гомогенизации целлюлозы по длине цепных молекул. Соответствующим подбором условий комбинированной химической и физико-химической гомогенизации (концентрация, температура, продолжительность) можно достигнуть высокой степени гомогенизации при желательном значении степени полимеризации, ответственной за прочность различных изделий из целлюлозы (волокно, бумага, пленки).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20 VI 1958

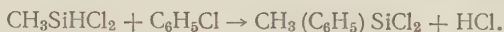
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Захаров, В. И. Иванов, Г. А. Крылова, Н. Г. Вьюнова, ДАН, 122, № 5 (1958). ² В. И. Иванов, Б. А. Захаров, Бум. пром., № 1 (1958). ³ H. Bonnes, Zellstoff und Papier, 6, 234 (1957). ⁴ H. A. Wanno, Ch. Feickert, Koll. Zs., 108, 203 (1944). ⁵ W. Bandel, Das Papier, 9, 204 (1955). ⁶ Y. Siegwart, L. Rebenfeld, E. Pacsu, Text. Res. J., 25, 1001 (1955). ⁷ В. И. Иванов, Б. А. Захаров, Бум. пром., № 2, 5 (1954). ⁸ R. L. Mitchell, Ind. and Eng. Chem., 45, 2526 (1953). ⁹ M. L. Huggins, J. Am. Chem. Soc., 64, 2716 (1942). ¹⁰ S. Newman, L. Loeb, C. M. Conrad, J. Polym. Sci., 10, 463 (1953). ¹¹ T. E. Timell, Svensk. Papperstidn., 58, 234 (1955).

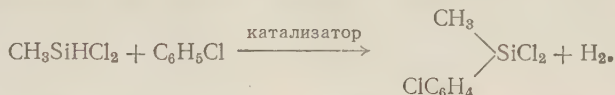
Н. МАЛЬНОВА, Е. П. МИХЕЕВ, А. Л. КЛЕБАНСКИЙ и Н. П. ФИЛИМОНОВА
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛДИХЛОРСИЛАНОВ
С ГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫМИ БЕНЗОЛА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 14 VII 1958)

О взаимодействии алкилдихлорсиланов с галоидзамещенными бензола весьма кратко упоминается в немногих публикациях патентного характера. По данным одного из патентов ⁽¹⁾, в автоклаве при 450° без катализатора из метилдихлорсилана и хлорбензола образуется метилфенилдихлорсилан по схеме:



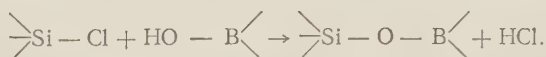
Иначе реагируют те же вещества в присутствии AlCl_3 или BCl_3 ⁽²⁾: в автоклаве при 150—300° происходит образование метилхлорфенилдихлорсиланов с выходом около 6% на загруженный метилдихлорсилан по схеме:



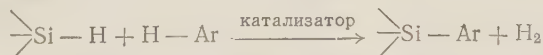
Нами исследовано каталитическое взаимодействие метилдихлорсилана с хлорбензолом и фторбензолом и этилдихлорсилана — с хлорбензолом.

В настоящем исследовании в качестве катализатора, или, вернее, в качестве вещества, из которого образуется катализатор, использовалась борная кислота, которая до начала основной реакции взаимодействует с алкилдихлорсиланом с выделением хлористого водорода и образованием раство-

римых в реакционной смеси соединений, содержащих связи —Si—O—B<



Еще при исследовании каталитического взаимодействия алкилдихлорсиланов с бензолом ⁽³⁾ мы убедились, что применение борной кислоты при арилировании Si—H -связей по схеме



предпочтительнее, чем использование других катализаторов, в силу большей доступности борной кислоты, удобства обращения с ней и достаточной каталитической активности продуктов взаимодействия ее с хлорсиланами.

Опыты по каталитическому взаимодействию алкилдихлорсиланов с галоидзамещенными бензола производились в автоклавах из нержавеющей стали емкостью 0,6 л. Автоклав на 56—60% объема заполнялся исходными смесями, к которым добавлялась борная кислота. После герметизации автоклав погружался в нагретую масляную баню. Температура в автоклаве через 20—40 мин. достигала заданного значения. Смесь реагирующих веществ нагревалась при заданной температуре до прекращения роста давления, после чего нагревание продолжалось еще 15—20 мин. По оконча-

нии нагревания автоклав вынимали из бани и давали ему остынуть до комнатной температуры. Газообразные продукты реакции собирались в газометр, а жидкая смесь ректифицировалась на колонке эффективностью 14 т. т. Легкокипящие фракции отгонялись при атмосферном давлении, ректификация высококипящих продуктов реакции производилась в вакууме.

Вследствие большей термической устойчивости галоидбензолов загружаемых в количестве, превышающем стехиометрическое, благоприятно сказывается на выходе алкилгалоидфенилдихлорсиланов. Нами было принято как оптимальное молярное отношение алкилдихлорсилана к галоидбензолу, равное 1 : 3. Ряд опытов показал, что добавка борной кислоты в количестве 0,3% от веса реакционной смеси является оптимальной. Большее количество борной кислоты сильно ускоряет диспропорционирование алкилдихлорсиланов, меньшее — не в состоянии обеспечить достаточную скорость реакции; в обоих случаях наблюдается снижение выхода алкилгалоидфенилдихлорсиланов.

Взаимодействие метил- и этилдихлорсилана с хлорбензолом. В автоклав загружалось 101,2 г метилдихлорсилана, 298,8 г хлорбензола и 1,2 г борной кислоты или 111 г этилдихлорсилана, 287 г хлорбензола и 1,19 г борной кислоты.

Таблица 1

Температура синтеза, °C	Выход $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{SiCl}_2$ % на $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$		Не вступило в реакцию, % от загруженного	
	загруж.	прореагир.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
260	18,6	24,8	24,8	80,8
270	17,1	21,2	19,6	76,8
285	16,3	18,7	12,8	75,0

бензолом на 10° выше. Указанные температуры являются оптимальными.

В табл. 1 приводится зависимость выхода этилхлорфенилдихлорсилана от температуры синтеза.

При взаимодействии метилдихлорсилана с хлорбензолом в описанных условиях получают реакционные смеси следующего состава: ~6% неизменного метилдихлорсилана, ~7% метилтрихлорсилана, ~5% диметилдихлорсилана, ~60% неизменного хлорбензола, ~4% промежуточной фракции т. к. 44—128°/29 мм, ~10% метилхлорфенилдихлорсилана и ~5% продуктов, составляющих кубовый остаток. Газообразные продукты реакции образующиеся в количестве 0,32 г-мол. на 1 г-мол. загруженного метилдихлорсилана, содержат 86,5—87,5% водорода, 9—10% метана и 0,7—1% хлористого водорода. При ректификации из реакционных смесей выделяются фракции метилхлорфенилдихлорсилана, являющиеся смесями *o*-, *m*- и *p*-изомеров, имеющие т. кип. 232—238°; d_4^{20} 1,2920 — 1,2965; n_D^{20} 1,5338—1,5342; MR_D найдено 54,09—54,26, вычислено 54,08.

Найдено % : гидролиз. Cl 31,21—31,97
Вычислено % : гидролиз. Cl 31,43

Изомеры метилхлорфенилдихлорсилана содержатся в выделенных фракциях в следующем соотношении: орто- ~20%, мета- ~45% и пара- ~35%. Выход метилхлорфенилдихлорсиланов составляет 24% на прореагировавший метилдихлорсилан; в автоклавах большей емкости выход достигает 27%.

* Соотношение изомеров в фракциях метилгалоидфенилдихлорсиланов определялось с помощью метода комбинационного рассеяния света К. К. Попковым, за что приносим ему глубокую благодарность.

При взаимодействии этилдихлорсилана с хлорбензолом в оптимальных условиях получают смеси, содержащие: ~7% неизмененного этилдихлорсилана, ~5% этилтрихлорсилана, ~2% диэтилдихлорсилана, ~60% хлорбензола, ~4% промежуточной фракции с т. кип. 37,5—135,5°/18 мм, 9,6% этилхлорфенилдихлорсилана и ~6% продуктов, остающихся в колбе ректификационной колонки. Газообразные продукты реакции, образующиеся в количестве 0,32 г-мол. на 1 г-мол. загруженного этилдихлорсилана, содержат 90% водорода и 5% этана. Выделяемые ректификацией из реакционных смесей фракции, являющиеся смесями *о*-, *м*- и *п*-изомеров этилхлорфенилдихлорсилана, имеют т. кип. 255—258°; d_4^{20} 1,2592—1,2621; n_D^{20} 1,5298—1,5317; MR_D найдено 58,76—58,83, вычислено 58,71.

Найдено % : гидролиз. Cl 29,91—30,36;
Вычислено % : гидролиз. Cl 29,59 $\frac{1}{2}$

Выход этилхлорфенилдихлорсиланов достигает 25% на прореагировавший этилдихлорсилан.

Взаимодействие метилдихлорсилана с фторбензолом. В автоклав загружалось 100 г метилдихлорсилана, 250 г фторбензола и 1,05 г борной кислоты. Минимальная температура, необходимая для начала реакции, оказалась равной 255—260°, она же является оптимальной. В результате взаимодействия в указанных выше условиях образуются: смесь жидких веществ, содержащая ~8% метилфторфенилдихлорсиланов, и газообразные продукты в количестве 0,35 г-мол. на 1 г-мол. загруженного метилдихлорсилана, содержащие 83—86% водорода и 12—14% метана.

При ректификации жидких продуктов реакции выделяются фракции, являющиеся смесями *о*-, *м*- и *п*-изомеров метилфторфенилдихлорсилана с т. кип. 196—199,7°; d_4^{20} 1,2438—1,2492; n_D^{20} 1,4960—1,4998; MR_D найдено 49,06—49,32, вычислено 49,27

Найдено % : Cl 33,66—34,20
Вычислено % : Cl 33,91

Соотношение изомеров метилфторфенилдихлорсилана в выделенных фракциях следующее: орто- ~25%, мета- ~60% и пара- ~15%. Выход метилфторфенилдихлорсиланов составляет 18% на прореагировавший метилдихлорсилан.

Таблица 2

Исходное ароматическое соединение	Минимальная температура синтеза, °C	Оптимальное количество борной кислоты, % от веса смеси	Выход $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiHCl}_2$, % на $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$
Бензол	240 \pm 5	0,1	40
Хлорбензол	250 \pm 5	0,3	24
Фторбензол	255 \pm 5	0,3	18

Условия взаимодействия метилдихлорсилана с бензолом и его галоидзамещенными, а также выходы продуктов реакции, сопоставляемые в табл. 2, свидетельствуют о том, что и в рассматриваемой реакции имеет место закономерное понижение реакционной способности бензольного кольца при замещении в нем атома водорода атомом галоида. Тенденция к понижению реакционной способности тем сильнее, чем больше полярность галоида.

Поступило
10 VII 1958

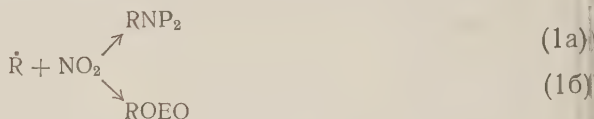
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Brit. Pat. 635645 (1950); Chem. Abstr., 44, 6882 (1950). ² US Pat. 2499561 (1950); Chem. Abstr., 44, 5907 (1950). ³ Г. Н. Мальнова, Е. П. Михеев и др., ДАН, 17, № 4, 623 (1957).

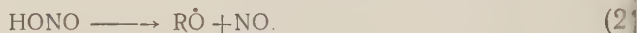
И. В. ПАЦЕВИЧ, академик А. В. ТОПЧИЕВ и В. Я. ШТЕРН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

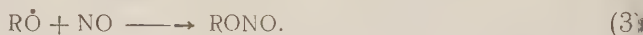
Согласно современным представлениям центральным элементарным процессом парофазного нитрования алканов является взаимодействие алкильного радикала R с NO_2 . Предполагается, что оно происходит по двум параллельным путям, с образованием нитросоединений и алкилнитритов:



Дальнейшее превращение алкилнитритов рассматривается обычно как источник возникновения действительно получающихся при нитровании продуктов окисления и деструкции парафиновой цепи. При этом предполагается, что первичным актом превращения алкилнитрита является его распад по уравнению:



Такой распад происходит либо термически ⁽¹⁾, либо, как предположил Грей ⁽²⁾, в момент получения алкилнитрита по уравнению (1b). Такой немедленный распад Грей объясняет тем, что при образовании $R'CH_2-ONO$ -связи выделяется энергия в 57 ккал/моль, а для разрыва соседней $R'CH_2O-NO$ -связи требуется всего лишь 37 ккал/моль. Алкоксильный радикал при дальнейших своих превращениях дает такие продукты окисления, как альдегиды, CO , CO_2 . Кроме того, взаимодействуя с NO , он может дать нитрит уже вторичного происхождения:

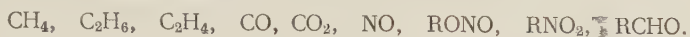


Изложенные представления о механизме нитрования являются гипотетическими и никогда не были проверены прямым экспериментом. В настоящей работе изучалось непосредственное взаимодействие R с NO_2 при невысоких температурах, когда исключены термические превращения промежуточных и конечных продуктов. Это оказалось возможным, поскольку NO_2 , имея неспаренный электрон, представляет собой радикалоподобную молекулу и взаимодействие $\dot{R} + NO_2$ легко протекает при низких температурах. Целью работы было выяснить, осуществляются ли на самом деле два упомянутых пути (1a) и (1b), получить данные о дальнейшем поведении $RONO$, и из зависимости отношения количеств образующихся RNO_2 и $RONO$ от температуры определить разность энергий активации (ΔE) и отношение стерических факторов (f_1 и f_2) этих путей:

$$\frac{\Sigma RNO_2}{\Sigma RONO} = \frac{f_1}{f_2} e^{\Delta E/RT}.$$

Алкильные радикалы получались по реакции атомов Н с C_2H_4 . Струя молекулярного водорода, содержащего атомы Н, вытягивалась из разрядной трубки в реактор, где по двум подачам в нее подмешивались C_2H_4 и NO_2 . Расстояние от места ввода C_2H_4 до ввода NO_2 могло изменяться и тем самым изменялось место встречи радикалов \dot{R} с NO_2 по длине реактора.

В продуктах разных серий опытов определялись:



Углеводородные газы анализировались хроматографически на угольной и силикагелевой колонках, CO , CO_2 и NO — поглощением в растворах полуклористой меди, щелочи и перекиси водорода, соответственно. Определение алкилнитритов проводилось по разработанной нами полярографической методике (3). Нами был также разработан метод полярографического определения нитропарафинов, алкилнитритов и альдегидов при совместном их присутствии.

В начале были подвергнуты предварительному исследованию процессы, которые, очевидно, могут протекать в реакторе наряду с основным изучаемым процессом $\dot{R} + NO_2$. При взаимодействии атомов Н с C_2H_4 были найдены только CH_4 и C_2H_6 . Более тяжелые углеводороды, найденные в этом случае в ряде работ (4-6) в различных количествах в зависимости от условий эксперимента, в наших условиях ($P_{H_2} = 2,3$ мм, $P_{C_2H_4} = 0,05$ мм, $I = 0,07 - 0,75$ а, $t = 20 - 90^\circ$) обнаружены не были. Такое расхождение следует, по-видимому, приписать высокой концентрации атомов Н в наших опытах.

Далее было показано, что при взаимодействии атомов Н с NO_2 ($P_{H_2} = 2,3$ мм, $P_{NO_2} = 0,08$ мм, $I = 0,75$ а, $t = 20^\circ$) образуется NO . Наконец, было показано, что в наших условиях низких давлений и низких температур отсутствует взаимодействие C_2H_4 с NO_2 .

Первая серия опытов по изучению взаимодействия \dot{R} с NO_2 была проведена при подаче C_2H_4 и NO_2 в одно и то же место реактора ($P_{H_2} = 2,3$ мм, $P_{C_2H_4} = 0,05$ мм, $P_{NO_2} = 0,08$ мм, $I = 0,75$ а, $v_{\text{струи}} = 1$ м/сек). В этом случае реакция $\dot{R} + NO_2$ протекала в присутствии избытка атомов Н. Результаты двух типичных опытов этой серии приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Состав продуктов взаимодействия \dot{R} с NO_2 в присутствии атомов Н, $t = 20^\circ$ (мол. проценты)

CH_4	C_2H_6	C_2H_4	CO	CO_2	$HCHO$	$RONO$	RNO_2
19,1	5,2	59,0	9,0	1,2	5,15	0,94	0,7
22,2	5,65	55,5	6,3	1,24	7,1	1,0	0,85

Как видно из табл. 1, в продуктах опытов обнаруживаются и RNO_2 и $RONO$, т. е. действительно осуществляются два пути взаимодействия \dot{R} с NO_2 . Поскольку термический распад RNO_2 и $RONO$ при комнатной температуре исключен, образование продуктов окисления (CO , CO_2 и $HCHO$) можно было бы считать доказательством справедливости представлений Грея о распаде $RONO$ в момент образования. В этом случае можно предположить, что в результате взаимодействия образовавшегося радикала \dot{RO} с атомами Н и NO_2 получаются альдегид, CO и CO_2 , а присутствие в продуктах $RONO$ объяснялось бы вторичным его образованием из алкоксильного радикала и NO , получающейся по реакции NO_2 с атомами Н. Однако специально поставленные опыты по изучению взаимодействия заведомого C_2H_5ONO с атомами Н (но без NO_2) показали, что в этом случае также получаются альдегид и CO . Кроме того, было найдено, что и CH_3NO_2 взаимодействует с атомами Н, причем степень превращения в наших условиях достигает 60%.

Таким образом, как для проверки гипотезы Грея, так и для нахождения истинного соотношения между образующимися RNO_2 и RONO необходимо было провести исследуемую реакцию $\dot{\text{R}} + \text{NO}_2$ в отсутствие избытка атомов Н. Этого удалось добиться путем удаления места подачи двуокиси азота от места встречи этилена и атомарного водорода на 90 мм, увеличения количества подаваемого этилена до $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,16$ мм, уменьшения силы тока в разрядной трубке до 0,07 а. Все это приводило к уменьшению концентрации атомарного водорода в месте встречи $\dot{\text{R}}$ с NO_2 . Как оказалось, при про-

Таблица 2

Поведение CH_3NO_2 в условиях опытов без избытка атомов Н

Сила тока в разр. трубке, а	Найдено CH_3NO_2 , мм	
	без введения CH_3NO_2	с введением CH_3NO_2
0,00	0,0	0,0216
0,07	0,00966	0,0309

ведении такого эксперимента в продуктах опыта отсутствуют CO , CO_2 и альдегид; это означает, что взаимодействие RONO с атомарным водородом не имеет места.

Для доказательства же отсутствия в этих условиях взаимодействия атомарного водорода с RNO_2 мы вводили в реакцию заведомый CH_3NO_2 , подавая его вместе с NO_2 . Как видно из табл. 2, количество найденного в та-

Таблица 3

Состав продуктов взаимодействия $\dot{\text{R}}$ с NO_2 без избытка атомов Н

t, °C	Найдено, мол. %		$\frac{\text{RNO}_2}{\text{RONO}}$	t, °C	Найдено, мол. %		$\frac{\text{RNO}_2}{\text{RONO}}$
	RONO	RNO_2			RONO	RNO_2	
96	31,8	68,2	2,14	-15	21,6	78,4	3,62
50	29,8	70,2	2,35	96	30,0	70,0	2,33
18	29,0	71,0	2,45	50	26,5	73,5	2,76
18	26,3	73,7	2,8	18	22,0	78,0	3,55
				-15	17,6	82,4	4,67

ких опытах CH_3NO_2 равно сумме его количеств, образующихся в обычном (т. е. без добавки CH_3NO_2) опыте в тех же условиях, и искусственно добавленного.

Таким образом, в найденных условиях не имеет места взаимодействие атомарного водорода ни с нитропарафином, ни с алкилнитритом.

Результаты двух серий опытов, проведенных при четырех различных температурах, представлены в табл. 3.

CO , CO_2 и HCHO в продуктах опытов при всех температурах отсутствовали (при 96° найдены следы альдегида по качественной реакции с димедоном, что говорит, по-видимому, о начале термического разложения RONO при этой температуре). Таким образом, продуктами взаимодействия $\dot{\text{R}} + \text{NO}_2$ в этом случае являются только RNO_2 и RONO .

Следуя представлению Грея о распаде RONO в момент образования по реакции $\dot{\text{R}} + \text{NO}_2$, нельзя объяснить наличие его в продуктах вышеописанных опытов. «Вторичный» нитрит, по мнению Грея, образуется по уравнению (3). Однако в условиях наших опытов в зоне реакции могут при-

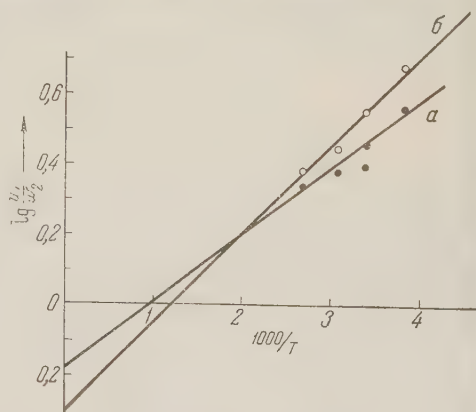


Рис. 1. Определение разности энергии активации двух путей взаимодействия $\dot{\text{R}}$ с NO_2 . а — первая серия опытов, б — вторая серия опытов

существовать лишь незначительные количества NO при большом избытке NO₂. Следовательно, в результате вторичной реакции RO с NO₂ мог образовываться только алкилнитрат RONO₂. Полярографический анализ не дает возможности различить RONO и RONO₂, так как и тот и другой восстанавливаются при одном и том же потенциале полуволны. Поэтому нами был проведен спектрофотометрический анализ продуктов опытов, подтвердивший наличие в них алкилнитрита. При этом количество определяемого спектрофотометрически алкилнитрита равно определяемому полярографически суммарному количеству нитрита и нитрата, т. е. фактически в продуктах обнаруживается только алкилнитрит. Такой результат дает возможность говорить о неправильности представлений Грея о распаде нитрита в момент образования его из \dot{R} и NO₂. По-видимому, возможно распределение избыточной энергии по связям (без их разрыва) и рассеяние ее при последующих дезактивирующих столкновениях.

Используя зависимость отношения $\frac{RNO_2}{RONO}$ от температуры, разность энергий активации двух путей взаимодействия R с NO₂ можно определить

Таблица 5

Влияние поверхности на взаимодействие R с NO₂

	Найдено, мол. %		$\frac{RNO_2}{RONO}$
	RNO ₂	RONO	
Без покрытия	78	22	3,5
Покрыт KCl	76,5	23,5	3,3
Покрыт K ₂ B ₄ O ₇	77,5	22,5	3,4

была покрыта KCl и K₂B₄O₇. Никакого изменения в составе и количествах продуктов не было найдено, что говорит о гомогенном характере реакции алкильных радикалов с двуокисью азота (табл. 5).

Таблица 4

Разность энергий активации и отношение стерических факторов двух путей взаимодействия \dot{R} с NO₂

ΔE , ккал/мол	f_1/f_2
0,84	0,66
1,21	0,50

равной примерно 1 ккал/моль (рис. 1 и табл. 4). Из этой же зависимости находим отношение стерических факторов $f_1/f_2 \approx 0,6$.

Итак, образование алкилнитрита требует несколько большей энергии активации и имеет больший стерический фактор, чем образование нитропарафина.

Для проверки роли поверхности в реакции $\dot{R} + NO_2$ были проведены опыты в реакторе, поверхность которого

Поступило
18 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. B. Bachman, L. M. Addison et al., J. Org. Chem., **17**, 906 (1952).
² P. Gray, Trans. Farad. Soc., **51**, 1367 (1955). ³ И. В. Пацевич, А. В. Топчиев, В. Я. Штерн, Журн. анал. хим., **13**, 5 (1958). ⁴ Г. К. Лавровская, Р. Е. Мардалейшвили, В. В. Воеводский, Вопросы химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955. ⁵ W. J. Moore, H. S. Taylor, J. Chem. Phys., **8**, 466 (1940). ⁶ J. C. Junegers, H. S. Taylor, J. Chem. Phys., **6**, 325 (1938)

З. В. ПУШКАРЕВА и Н. И. ЛАТОШ

ДИАЦИЛПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНИЛГИДРАЗИНА

К ВОПРОСУ ВЗАИМОСВЯЗИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И АНАЛЬГЕЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 20 XI 1956)

Борьба с болью на всем протяжении истории человечества привлекала внимание людей, и в области создания обезболивающих средств немало сделано, особенно за последние 15—20 лет (¹⁻⁴). Однако используемые в современной медицине обезболивающие средства, в том числе антипирин и пирамидон, обладают существенными недостатками, проявляющимися в побочном вредном действии на организм человека.

В 1929 г. Р. Шарона и Р. Делаби (⁵) попытались путем получения N-окси пирамидона уменьшить токсичность последнего. При окислении пирамидона (I) перекисью водорода был получен продукт, обладающий анальгетической активностью пирамидона и значительно меньшей токсичностью, но оказавшийся не ожидаемой N-окисью, а α -диметиламидооксалил- β -метил- β -ацетилфенилгидразином, или так называемым диоксипирамидоном (II).

Это натолкнуло нас на мысль синтезировать ряд диацилпроизводных фенилгидразина общей формулы (III) и проследить на них связь между химическим строением и анальгетическим действием в этом классе веществ.

Первая группа синтезированных соединений состояла из «скелетных веществ», в которых R_1 , R_2 , R_3 представляли собой метильный и фенильный остатки во всех возможных комбинациях: (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) и (IX).

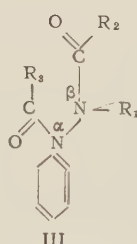
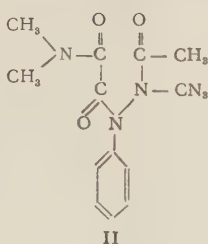
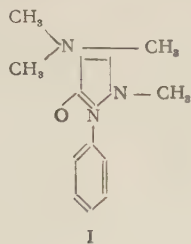
Исследование этих простых веществ позволяло проследить влияние на свойства молекул сравнительно простых структурных изменений в α - и β -ацильных остатках фенилгидразина.

Вторая группа соединений относится к производным α -бензоил- β -ацетил- β -метилфенилгидразина (VIII). Вводя различные заместители в кольцо бензоильного радикала (R_3), мы получили ряд веществ, структурно с ним связанных (общая формула (X)), с тем чтобы проследить влияние различных заместителей, сопряженных с α -ацильным остатком, на свойства молекулы в целом — (XI), (XII) и (XIII). Так как среди этих соединений не было бензоильного производного с электроноакцепторным заместителем в кольце, то был синтезирован α -изоникотиноил- β -ацетил- β -метилфенилгидразин (XIV).

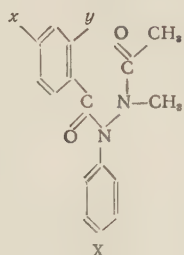
В дополнение ко второй группе веществ были получены соединения (XV) и (XVI), в которых α -ацильный радикал также содержал фенильный остаток, но не связанный непосредственно с карбонильной группой, а разъединенный с нею. При этом в одном случае (XVI) разъединяющая группа является проводником сопряжения ($-\text{CH}=\text{CH}-$), а в другом (XV) — она разрывает цепь сопряжения ($-\text{CH}_2-$).

Наконец, соединение (XV) является как бы частично гидрированным диоксипирамидоном (II) и содержит в α -положении вместо оксамидного остатка диалкиламиноацетильный.

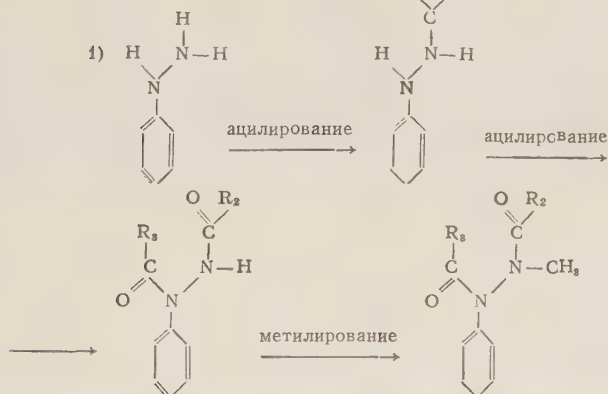
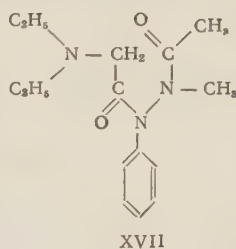
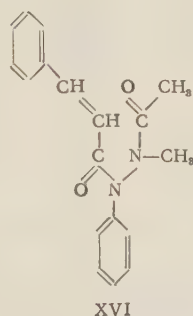
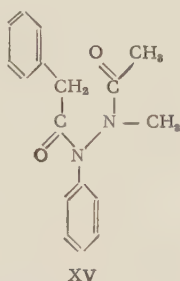
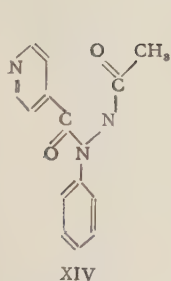
Исходными для синтезов всех перечисленных соединений являлись либо фенилгидразин, либо гидразобензол, а из них вещества получались по одной из двух схем.



- IV $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$
 V $R_1 = R_3 = CH_3$; $R_2 = C_6H_5$
 VI $R_1 = CH_3$; $R_2 = R_3 = C_6H_5$
 VII $R_1 = C_6H_5$; $R_2 = R_3 = CH_3$
 VIII $R_1 = R_3 = C_6H_5$; $R_2 = CH_3$
 IX $R_1 = R_2 = R_3 = C_6H_5$



- XI $x = N(CH_3)_3$; $y = H$
 XII $x = Br$; $y = H$
 XIII $x = H$; $y = OH$



В случае производных гидразобензола последняя стадия исключалась.)

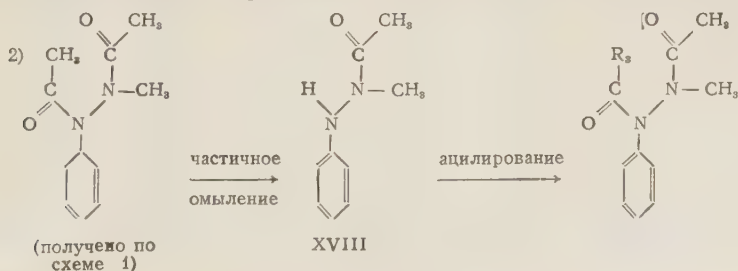


Таблица 1

Полученные вещества	Выход, % от теории	Краткая характеристика	Полученные вещества	Выход, % от теории	Краткая характеристика
N-Бензоил-N'-ацетил гидразо-бензол (VIII)	89,0	Белые кристаллы из спирта, т. пл. 149° Найдено %: N 8,32 Вычислено %: N 8,48	α -Фенилацетил- β -ацетил- β -метилфенилгидразин (XV)	53,0	Белые кристаллы из спирта т. пл. 82° Найдено %: N 9,40 Вычислено %: N 9,63
α -(n-Диэтиламино)-бензоил- β -ацетил- β -метилфенилгидразин (XI)	56,0	Белые мелкие кристаллы из 50% спирта, т. пл. 154° Найдено %: N 13,44 Вычислено %: N 13,50	α -Циннамоил- β -ацетилфенилгидразин	75,0	Белые мелкие иглы из спирта, т. пл. 143° Найдено %: N 10,22 Вычислено %: N 10,04
α -n-Бром β -бензоил-ацетилфенилгидразин	80,0	Белые иглы из спирта, т. пл. 168° Найдено %: N 8,50 Вычислено %: N 8,67	α -Циннамоил- β -ацетил- β -метилфенилгидразин (XVI)	92,0	Белые иглы из спирта, т. пл. 123° Найдено %: N 9,74 Вычислено %: N 9,52
α -(n-Бром)-бензоил- β -ацетил- β -метилфенилгидразин (XII)	75,0	Белые иглы из 70% спирта, т. пл. 126° Найдено %: N 8,42 Вычислено %: N 8,31	α -Диэтиламиноацетил- β -ацетилфенилгидразин	36,0	Белые иглы из ацетона т. пл. 80° Найдено %: N 15,78 Вычислено %: N 15,97
α -(o-Оксн)-бензоил- β -ацетил- β -метилфенилгидразин (XIII)	73,0	Белые мелкие кристаллы из бензола, т. пл. 180° Найдено %: N 9,98 Вычислено %: N 9,86	α -Хлорацетил- β -ацетил- β -метилфенилгидразин		Белые кристаллы из спирта, т. пл. 62° Найдено %: N 11,39 Вычислено %: N 11,64
α -Изоникотиноил- β -ацетил- β -метилфенилгидразин (XIV)	43,0	Белые кристаллы с коричневым оттенком из спирта, т. пл. 165° (хлоргидрат т. пл. 173°) Найдено %: N 15,44 Вычислено %: N 15,61	α -Диэтиламиноацетил- β -ацетил- β -метилфенилгидразин (XVII)	42,0	Бесцветная густая жидкость, т. кип. 160—161°/5 мм Найдено %: N 15,33 Вычислено %: N 15,16

Исследователи (^{5,6}), работавшие с наиболее изученным представителем диацилгидразинов — диоксипирамидоном, обращают внимание на его плохую кристаллизуемость, несмотря на достаточно высокую температуру плавления (105°). Трудность, собственно, состоит в получении первокристаллов, а уже дальнейшая перекристаллизация с внесением затравки проходит достаточно гладкой. Это в той или иной степени относится ко всем полученным нами диацильным производным фенилгидразина, как неалкилированным, так и алкилированным, тогда как моноацильные продукты (XVIII) и др.) легко кристаллизуются и очищаются. Благодаря этому в синтезах предпочтительно использовалась вторая схема. Кроме того, β -метил- β -ацетилфенилгидразин (XVIII) входит в скелет молекул большинства из синтезированных веществ.

В процессе синтезов были изучены оптимальные условия частичного деацилирования (⁷), позволяющие получить (XVIII) с выходом 85—86%.

Краткие данные о свойствах тех из синтезированных соединений, которые ранее не были описаны, приведены в табл. 1. Часть веществ получалась по описанному в литературе методам — (IV)⁽⁸⁾, (V)⁽⁸⁾, (VI)⁽⁹⁾, (VII)⁽¹⁰⁾, (IX)⁽¹¹⁾ и (XVIII)⁽⁷⁾.

Результаты сравнительного изучения физико-химических свойств (ультрафиолетовые спектры, дипольные моменты) синтезированных соединений публикуются отдельно. Одновременно вещества были переданы на кафедру фармакологии Свердловского государственного медицинского института для изучения их анальгезирующего действия. Предварительные результаты фармакологических испытаний (¹²) показали, что наибольший интерес представляют вещества типа (X).

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
12 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ O. Eisleb, Ber., 74, 1433 (1941). ² H. Kaegi, K. Miescher, Helv. Chim. Acta, 32, 821 (1949). ³ M. Bockmühl, G. Ehrhart, P. Schaumann, Lieb. Ann., 561, 52 (1949). ⁴ D. W. Adamson, J. Chem. Soc., 1950, 885. ⁵ R. Chabonnat, R. Delaby, C. R., 189, 850 (1929); 190, 59 (1930); Bl. Sci. Pharm., 37, 775 (1930). ⁶ Н. А. Валяшко, И. Т. Денешко, ЖОХ, 20, 1667 (1950). ⁷ V. Stühmer, E. A. Elbrächter, Arch. Pharm., 285, 164 (1952). ⁸ L. Vargha, Chem. Abstr., 42, 1234 (1948). ⁹ H. Voswinkel, Ber., 35, 1945 (1902). ¹⁰ H. Schmidt, G. Schultz, Lieb. Ann., 207, 327 (1881). ¹¹ P. Freundler, C. R., 136, 1554 (1902). ¹² Н. Д. Деньгина, М. П. Горбашева, Я. И. Митрофанов, Н. И. Латош, Тез. докл. совещ. по проблеме связи между структурой и действием лекарственных веществ, Тарту, 1956, стр. 35.

С. Р. СЕРГИЕНКО, Е. В. ЛЕБЕДЕВ и А. А. ПЕТРОВ

ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 18 VII 1958)

Открытая Н. Д. Зелинским реакция дегидрогенизационного катализа⁽¹⁾ нашла широкое применение при исследовании химической природы циклопарафиновых углеводородов, содержащихся в легких нефтяных фракциях. Однако до настоящего времени в литературе нет данных об использовании этой реакции с целью выяснения строения предельных высокомолекулярных углеводородов нефти.

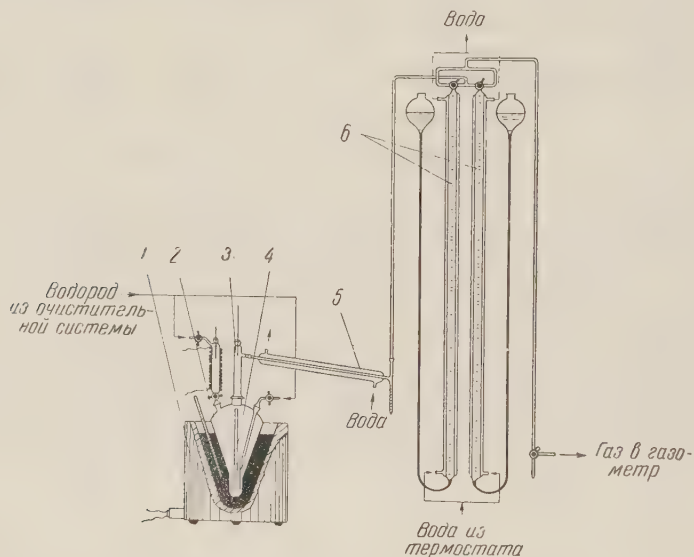


Рис. 1. Установка для дегидрогенизации в жидкой фазе. 1 — металлическая баня для нагревания, 2 — реакционный сосуд, 3 — сырьевая бюретка, 4 — карман для термодпары, 5 — холодильник, 6 — бюретки для замера газа

Проводя систематические исследования химической природы высокомолекулярных углеводородов нефти, мы решили проверить применимость реакции избирательного каталитического дегидрирования для выяснения строения этих углеводородов. С этой целью были использованы синтетические углеводороды C_{20} — C_{32} , содержащие в молекуле 1—3 циклогексановых, 2 декалиновых, 1 цикlopentanовое кольцо и 1 парафиновый углеводород нормального строения. Предварительно были найдены оптимальные условия каталитической дегидрогенизации высокомолекулярных циклопарафиновых углеводородов в жидкой фазе и аппаратно оформлена методика проведения дегидрогенизации (рис. 1).

№№ пп	Исходные синтетические предельные углеводороды						Полученные дегидрогенизации углеводороды	
	название	структура	эмпирическая формула	т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	выход, вес. %	т. п. °С
1	1,5-дициклогексил-3-гептилпентан		$C_{24}H_{46}$	—	1,4776	0,8691	95,3	—
2	<i>n</i> -Тетракозан	— C_{24}	$C_{24}H_{50}$	50,6	1,4288 ^{70°}	0,7682 ^{70°}	1,8	—
3	<i>n</i> -Октадецилциклопентан		$C_{23}H_{46}$	28,0	1,4543 ^{30°}	0,8211 ^{30°}	6,1	—
4	Смесь из вещества № 1 (20%) и вещества № 2 (80%)	—	—	—	1,4360 ^{70°}	0,7816 ^{70°}	17,2*	—
5	Смесь из вещества № 1 (70%) и вещества № 2 (30%)	—	—	—	1,4470 ^{70°}	0,8145 ^{70°}	65,2**	—
6	7-циклогексилотдадекан		$C_{24}H_{48}$	—	1,4630	0,8347	94,0	—
7	1,1-дициклогексилдодекан		$C_{24}H_{46}$	—	1,4803	0,8758	a) 96,0	—
8	1,5-дициклогексил-3-гексагидробензилпентан		$C_{24}H_{44}$	—	1,4920	0,9037	93,1	55,9
9	1,2-ди-(1,3,5-триметилциклогексил)этан		$C_{20}H_{38}$	—	1,4788	—	94,5	118*
10	2,11-дидекагидронафтилдодекан		$C_{32}H_{58}$	—	1,5135	0,9484	23,8 59,4	—

* Выход на содержавшийся в смеси 1,5-дициклогексил-3-гептилпентан 86%.

** Выход на содержавшийся в смеси 1,5-дициклогексил-3-гептилпентан 93,2%.

*** Смешанная проба с 1,5-дифенил-3-бензилпентаном депрессии температуры плавления не дала.

**** Смешанная проба с 1,2-ди-(1,3,5-триметилфенил)этаном депрессии температуры плавления не дала.

катализатор Pt на угле (18%))

Ароматические углеводороды									Продолжительн. реакции дегидро- генизации, час.
низацией предельных родов			Синтетические						
л.,	n_D^{20}	d_4^{20}	название	структура	т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}		
—	1,5250	0,9249	1,5-дифенил-3-гептилпен- тан		—	1,52060	0,9233	20	
—	1,4760 ^{70°}	—	—	—	—	—	—	20	
—	1,5043 ^{30°}	—	—	—	—	—	—	20	
—	1,5233	0,9235	—	—	—	—	—	20	
—	1,5241	0,9239	—		—	1,4800	—	4	
—	1,4803		7-фенилоктадекан						
—	1,5242	0,9299	1,1-дифенилдодекан		—	1,5241	0,9298	10	
—	1,4980	0,8960	1-фенил-1-циклогексилдо- декан		—	1,4980	0,8960	0,5	
—	1,5242	0,9248	—		—	—	—		
***	—	—	1,5-дифенил-3-бензилпен- тан		56,0	—	—	6	
***	—	—	1,2-ди-(1,3,5-триметилфе- нил)этан		118	—	—	4	
—	1,5455	—	—						
—	1,5963	1,0197	2,11-динафтилдодекан		—	1,5960	1,0193	8	

Катализатор — Pt на угле, — приготовленный по Б. А. Казанскому в количестве 15—18% на подвергаемое дегидрогенизации вещество подался в колбу 2 (рис. 1), где он довосстанавливался в токе водорода и медленном нагревании до 320° (2—3 часа). Затем катализатор выдерживается еще в течение 1 часа при 315°. После этого углеводород подается в реакционную колбу, в которой поддерживается постоянство температуры реакции (315°). По мере водорода в систему прекращается, и вся система изолируется. Выделяющийся в результате реакции дегидрогенизации газ охлаждается, проходя без холодильника, до температуры 20° и замеряется двумя разряжающимися попеременно бюретками, термостатируемыми при температуре 20°. По мере затухания бюреток газ переводится в газометр.

С целью выяснения характера поведения углеводородов различной структурой в условиях избирательной каталитической дегидрогенизации были синтезированы следующие индивидуальные соединения: *n*-тетразан, *n*-октадецилциклопентан, циклогексил-3-гептилпентан, 1,1-циклогексилдодекан, 1,5-дициклогексил-3-гексагидробензилпентан, 1,2-ди-(1,3,5-триметилциклогексил)этан, 2,11-дидекадронафтилдодекан.

Соединения, содержащие изолированные циклогексильные и калиновые структуры, были получены гидрированием соответствующих им фенил- и нафтилпроизводных углеводородов, полученных реакциями магний-органического синтеза по Гринь-у. О синтезе этих индивидуальных углеводородов будет сказано особо.

Было отмечено, что дегидрогенизация индивидуальных углеводородов гомологов циклоксана и декалина идет уже при температуре 280°, однако оптимальной температурой дегидрогенизации в жидкой фазе в присутствии платинового катализатора является температура 315—320°. При этой температуре дегидрогенизация всех изученных углеводородов, содержащих как изолированные, так конденсированные гексаметиленовые структуры, завершается в основном в течение 5—6 час., при практически полном отсутствии явлений крекинга.

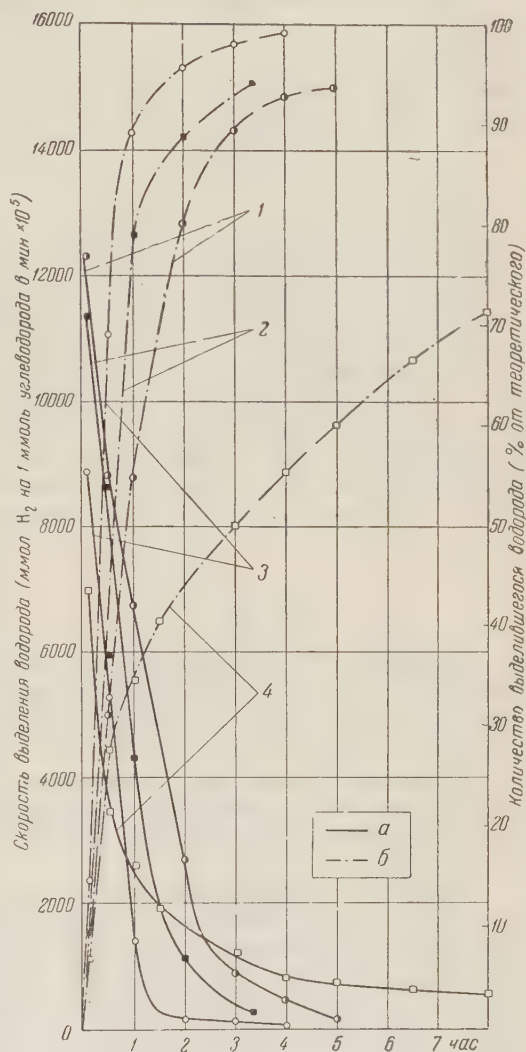


Рис. 2. Изменение скорости выделения водорода (а) и общего количества его во времени (б) при дегидрогенизации индивидуальных углеводородов. 1 — 1,5-дициклогексил-3-гексагидробензилпентан, 2 — 1,2-ди-(1,3,5-триметилциклогексил)этан, 3 — 7-циклогексил-3-октадекан, 4 — 2,11-дидекадронафтилдодекан

На рис. 2 показано изменение скорости выделения водорода и общего количества его во времени для индивидуальных углеводов различного строения. Температура реакции во всех случаях была 315°.

Жидкие продукты реакции дегидрогенизации подвергались хроматографическому разделению на силикагеле.

В табл. 1 приведены результаты каталитической дегидрогенизации индивидуальных углеводов и их смесей.

Исследования показали, что скорости выделения водорода при дегидрогенизации углеводов самого разнообразного строения выравниваются через 5—6 час. и становятся весьма незначительными, т. е. реакция практически завершается. Увеличение числа изолированных гексаметиленовых колец в молекуле углеводорода и наличие метильных групп в них мало сказывается на процессе дегидрогенизации.

Соединение, содержащее две конденсированные гексаметиленовые структуры, дегидрируется труднее.

При дегидрогенизации 1,1-дициклогексилдодекана, помимо полной дегидрогенизации, был проведен опыт, в котором реакция дегидрогенизации была прервана в момент, когда количество выделившегося водорода составляло $\sim 1/2$ от теоретического. Хроматографическое разделение продуктов реакции из этого опыта показало, что в них содержатся приблизительно в равных количествах: а) исходный 1,1-дициклогексилдодекан, б) продукт полной дегидрогенизации обоих циклогексильных колец до бензольных (1,1-дифенилдодекан) и в) продукт половинного дегидрирования: 1-фенил-1-циклогексилдодекан. Этот результат является экспериментальным подтверждением того, что дегидрогенизация циклогексильных колец идет одновременно в обоих направлениях с образованием:



Парафиновый углеводород нормального строения при выбранных условиях реакции дает выход ароматических углеводородов 1,8%, что свидетельствует о незначительной роли дегидроциклизации парафиновых цепей.

При исследовании *n*-октадециклопентана в условиях жидкофазной дегидрогенизации наблюдалось образование ароматических углеводородов в количестве 6,1%. Реакции уплотнения во всех случаях практически отсутствуют.

Изучение поведения различных структурных групп предельных высокомолекулярных углеводородов в условиях жидкофазной дегидрогенизации в присутствии Pt, отложенной на угле и пассивированной Fe, показало, что метод избирательной каталитической дегидрогенизации в жидкой фазе может быть с успехом применен к исследованию фракций предельных высокомолекулярных углеводородов нефти, в молекулах которых содержатся циклопарафиновые кольца, с целью более детальной характеристики их химической природы.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
17 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Д. Зелинский, ЖРФХО, 43, 1220 (1911). ² Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, Определение индивидуального состава бензинов прямой гонки (проект инструкции), 1950.

ЧЭНЬ ЧАН-БАЙ, Р. П. ЕВСТИГНЕЕВА и Н. А. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ

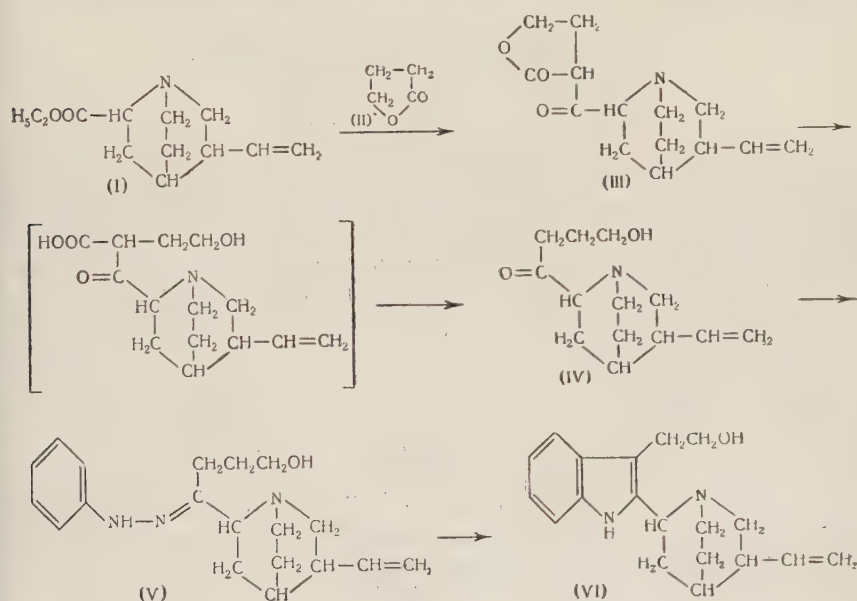
СИНТЕЗ АЛКАЛОИДА ЦИНХОНАМИНА

(Представлено академиком А. И. Опариным 31 VII 1958)

Алкалоид коры хинного дерева цинхонамин является связующим звеном между хинными алкалоидами ряда хинолина и алкалоидами ряда индола. Это было показано прямым синтетическим превращением дигидрохинолина в 5-метокси-дигидроцинхонамин (I) и дигидроцинхонина в дигидроцинхонамин (2).

В настоящем сообщении описывается синтез оптически деятельного цинхонамина.

Синтез был осуществлен по схеме, разработанной нами ранее для получения пиридинового аналога цинхонамина (3).



Этиловый эфир 3-винилхинуclidинкарбоновой кислоты-6 (т. кип. 80—90/0,5 мм; n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 1,028; M_{RD} найдено 58,35, вычислено 58,34, $[M]_D^{25} + 69,58^\circ$ при C 1,006, 95% C_2H_5OH) (I) конденсируют с γ -бутиролактоном (т. кип. 70,5—72/0,5 мм; n_D^{20} 1,4336) (II) в сухом бензоле в присутствии иллата натрия при 40—85°. После соответствующей обработки получают (3-винилхинуclidоил-6)- γ -бутиролактон (III) в виде бесцветного вязкого масляобразного вещества, хорошо растворимого в эфире, спирте, бензоле и воде. Т. кип. 152—153/0,5 мм. Выход 35,7%.

Найдено % : C 67,21; 67,32; H 7,96; 7,98; N 5,61
C₁₄H₁₉O₃N. Вычислено % : C 67,45; H 7,68; N 5,62

Рейнекат, т. пл. 152,5—154° (с разложением).

Найдено % : С 38,21; 38,35; Н 4,43; 4,74; N 17,20; 17,14
C₁₄H₁₉O₉N·C₄H₇N₆S₄Cr. Вычислено % : С 38,03; Н 4,61; N 17,25

При нагревании соединения (III) с 2 *N* серной кислотой при 120° происходит раскрытие лактонного цикла и декарбоксилирование с образованием ω-оксипропил-α-(3-винилхинуклидил-6)-кетона (IV). Выход 70,3%.

Полученную светло-желтую жидкость нагревают с 10% спиртовым раствором фенилгидразина в течение 8 час. Образовавшийся фенилгидразон ω-оксипропил-α-(3-винилхинуклидил-6)-кетона (V) представляет собой густое желтое масло. Выход 76,5%.

Рейнекат, после перекристаллизации из водного спирта, т. пл. 136,5—138° (с разложением)

Найдено % : С 43,36; Н 5,28
C₁₉H₂₇ON₃·C₄H₇N₆S₄Cr. Вычислено % : С 43,65; Н 5,42

К основанию фенилгидразона (V) в безводном этиловом спирте добавляют двухкратное количество концентрированной серной кислоты, и смесь нагревают в течение часа при 60° (4). Затем ее нейтрализуют спиртовым раствором аммиака, отделяют сернокислый аммоний, отгоняют спирт, выделяют поташом основание и извлекают его эфиром. После удаления растворителя светло-желтое масло обрабатывают спиртом и получают цинхонамин в виде бесцветных кристаллов, легко растворимых в горячем алкоголе, эфире, хлороформе и бензоле, меньше в холодном алкоголе и плохо в петролейном эфире и воде.

Т. пл. 196°, $[\alpha]_D^{25} + 120^\circ$ (С 0,208, 96% C₂H₅ОН).

$\lambda_{\text{макс}}$ (C₂H₅ОН) 280 мμ (log ε 3,98)

$\lambda_{\text{мин}}$ (C₂H₅ОН) 247 мμ (log ε 3,71)

Приведенные константы синтезированного нами оптически деятельного цинхонамина полностью совпадают с описанными в литературе для природного алкалоида (5).

Разработанная нами реакция, приведшая к синтезу цинхонамина, открывает путь к получению других алкалоидов этого ряда.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

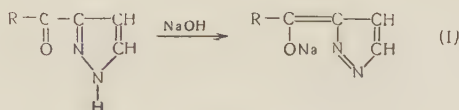
- ¹ M. Ishikawa, Pharm. Bull., 5, 497 (1957). ² E. Ochiai, M. Ishikawa, Pharm. Bull., 5, 499 (1957). ³ Чэнь Чан-бай, Р. П. Евстигнеева, Н. А. Преображенский, ЖОХ, 28, в.11 (1958). ⁴ Н. Н. Суворов, Н. П. Сорокина, Ю. Н. Шейнкер, ЖОХ, 28, 1090 (1958). ⁵ R. Goutarel, M.-M. Janot, V. Prelog, W. I. Taylor, Helv. Chim. Acta, 33, 150 (1950); M. Agnau, C. R., 93, 593 (1881); 97, 174 (1883); O. Hesse, Lieb. Ann., 225, 211 (1884).

Ю. Н. ШЕЙНКЕР, Иван АМБРУШ и Н. К. КОЧЕТКОВ

О КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВАХ 3-АЦИЛПИРАЗОЛОВ

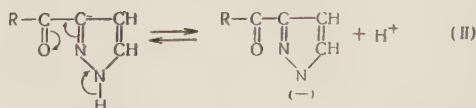
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 1 VII 1958)

3-ацилпиразолы, по данным А. Н. Несмеянова и Н. К. Кочеткова, разработавших удобный метод синтеза этих соединений, обладают, в отличие от пиразола и его гомологов, свойствами слабых кислот⁽¹⁾. Для объяснения того явления было высказано предположение, что солеобразование сопровождается таутомерным сдвигом двойных связей с нарушением ароматической системы пиразола и образованием О-металлических производных по схеме



В пользу этого предположения свидетельствовало известное положение большей электроотрицательности атома кислорода сравнительно с атомом азота, в силу чего отрицательный заряд должен быть сосредоточен преимущественно на атоме кислорода. В литературе описан ряд случаев, когда в соединениях, содержащих систему связей $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}$ ⁽²⁾ или $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{NH}$ ⁽³⁻⁵⁾, солеобразование связано с перемещением связей. Исследование, проведенное ранее в нашей лаборатории⁽⁶⁾, показало, что в у.-ф. спектрах поглощения 3-ацилпиразолов при переходе от нейтральной к щелочной среде наблюдается значительный bathochromный сдвиг, что говорило как будто об изменениях в системе π -электронов молекулы. В то же время для 3,5-дифенил-4-бромпиразола, также обладающего кислотными свойствами, но не способного к таутомерному сдвигу связей с нарушением ароматической системы пиразола, такого заметного сдвига в у.-ф. спектре не наблюдалось⁽⁷⁾.

Другое возможное объяснение кислотных свойств 3-ацилпиразолов состоит в том, что под влиянием электроноакцепторного эффекта связанной с карбонильной группы ацильного радикала связь $\text{N}-\text{H}$ в пиразольном цикле поляризуется, в результате чего возможно отщепление водорода в виде протона:



В пользу этого предположения свидетельствовали известные из литературы факты, говорящие о кислотных свойствах производных пиразола, имеющих отрицательные заместители⁽⁸⁻¹⁰⁾.

Первоначально, на основании исследования у.-ф. спектров ацилпиразолов, мы склонны были отдать предпочтение первому из двух возможных объяснений⁽⁶⁾, однако эти данные не позволяли окончательно сделать выбор между схемами (I) и (II). Для однозначного решения вопроса о природо- кислотных свойств ацилпиразолов нами были изучены и.-к. спектры некоторых соединений этого ряда и их металлических производных. В самом де-

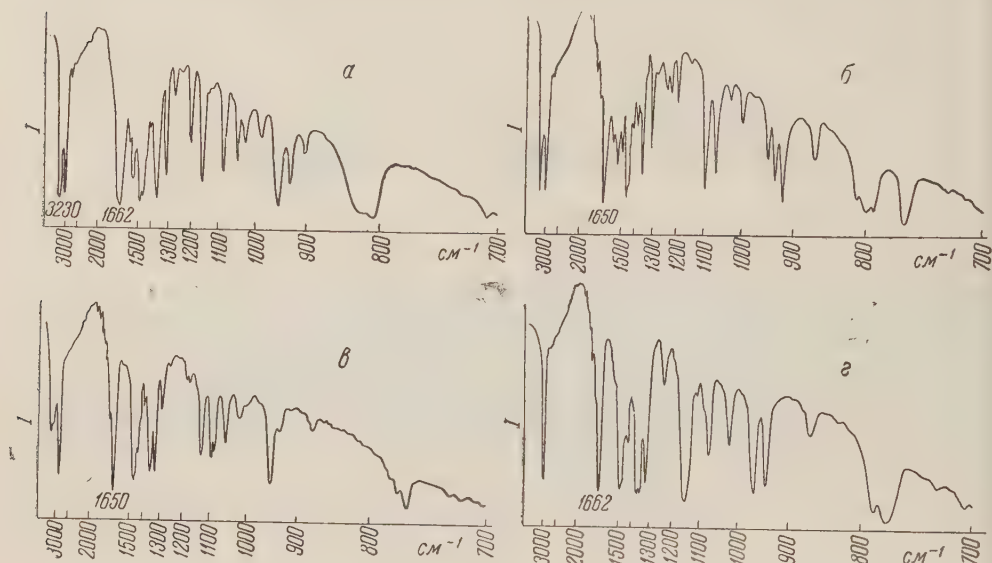


Рис. 1. Инфракрасные спектры 3-ацетилпиразола (а), 3-пивалоилпиразола (б), натриевой соли 3-ацетилпиразола (в) и серебряной соли 3-ацетилпиразола (г)

ле, если в и.-к. спектрах солей частота СО-группы отсутствовала бы, как это имеет место для и.-к. спектров солей α - и γ -пиридонов⁽¹¹⁾, можно было бы говорить о таутомерном сдвиге при солеобразовании по схеме (I). Напротив, сохранение частоты карбонильной группы в и.-к. спектрах солей однозначно указывало бы на солеобразование по схеме (II). Нами были сняты и.-к. спектры 3-ацетил-, 3-пивалоил- и 3-бензоилпиразолов, а также натриевой и серебряной солей 3-ацетилпиразола. Указанные 3-ацилпиразолы были синтезированы по разработанным ранее в нашей лаборатории методам^(1,12). Натриевая соль 3-ацетилпиразола получалась с выходом 78% взаимодействием этилата натрия и 3-ацетилпиразола в спиртовом растворе с последующим высаживанием эфиром. Порошкообразная соль содержала 10—15% алкоголята натрия, что не имело значения для наших целей.

Найдено % : N 18,83; 18,46
 $C_5H_5N_2ONa$. Вычислено % : N 21,21

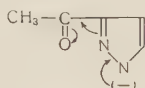
Серебряная соль 3-ацетилпиразола получалась с выходом 93% при взаимодействии 3-ацетилпиразола с водно-аммиачным раствором азотнокислого серебра и выпадала в виде творожистого бесцветного осадка, который отфильтровывался и высушивался.

Найдено % : C 27,97; 27,90; H 2,48; 2,38; Ag 49,81; 49,51
 $C_5H_5N_2OAg$ Вычислено % : C 27,67; H 2,32; Ag 49,71

И.-к. спектры всех полученных веществ были сняты на приборе ИКС-в кристаллическом виде (паста с вазелиновым маслом); они приведены на рис. 1. Как видно, в и.-к. спектре 3-ацетилпиразола (рис. 1 а) присутствует интенсивная полоса, отвечающая колебаниям $C=O$ -группы, при 1662 см⁻¹.

интенсивная полоса валентных колебаний связи при 3230 см^{-1} . Интересно отметить, что смещение полосы $\text{C}=\text{O}$ по сравнению с ее положением в насыщенных кетонах с открытой цепью ($1725\text{--}1705\text{ см}^{-1}$) сильнее при сопряжении карбонильной группы с пиразольным кольцом, чем при ее сопряжении с фенильным ядром (в ацетофеноне частота карбонильной полосы равна 1686 см^{-1}). Аналогичный и даже больший эффект наблюдается, однако, у α -аминоацетофенона (1634 см^{-1}) (¹³). По-видимому, причина такого изменения частоты связана с электронодонорными свойствами аминогруппы, приводящими к уменьшению силовой постоянной связи $\text{C}=\text{O}$. Совершенно так же объясняется, на наш взгляд, уменьшение частоты $\text{C}=\text{O}$ -полосы в α -ацетилпиразоле (см. схему (II)). Такая точка зрения подтверждается положением карбонильной полосы в и.-к. спектрах 3-пивалоилпиразола (1650 см^{-1} , см. рис. 1 б) и 3-бензоилпиразола (1636 см^{-1}). Снижение частоты в этих случаях объясняется тем, что помимо электронов, подаваемых на карбонильную группу пиразольным кольцом, на нее дополнительно попадают электроны третичнобутильной группой (в силу ее $+$ I-эффекта) или фенильным ядром (в силу его поляризуемости).

В и.-к. спектре натриевой соли 3-ацетилпиразола (рис. 1 в) присутствует интенсивная полоса карбонильной группы при 1650 см^{-1} , а в области $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ (колебания N—H -связи) наблюдается сильно деформированная не очень интенсивная полоса. Последнюю мы приписываем присутствующим примесям. Наличие интенсивной карбонильной полосы исключает возможность того, что отрицательный заряд в анионе соли сосредоточивается в основном на атоме кислорода. Следовательно, в анионе отрицательный заряд сосредоточен главным образом на атомах азота (или на одном из них). Доводом в пользу такого предположения является и то, что частота карбонильной группы в спектре соли претерпевает дополнительное смещение. Это явление можно объяснить тем, что пиразольный цикл, в котором один из атомов азота несет отрицательный заряд, более способен к подаче электронов, нежели «нейтральный» цикл:



Если рассмотреть и.-к. спектр серебряной соли 3-ацетилпиразола (см. рис. 1 г), то в нем наблюдается такая же интенсивная полоса при 1662 см^{-1} , как и для свободного 3-ацетилпиразола. В то же время полоса N—H -связи исчезает полностью. Из этого можно сделать вывод, что атом серебра заменяет атом водорода и образуется вещество, в котором N—Ag -связь ковалентна. В пользу такого предположения говорит тот факт, что частота колебаний карбонильной группы совершенно такая же, как и в незамещенном 3-ацетилпиразоле и, следовательно, наблюдавшийся в случае натриевой соли 3-ацетилпиразола эффект, обусловленный зарядом у атома азота, здесь отсутствует.

Таким образом, приведенные в этой статье данные заставляют полностью отказаться от предположения о солеобразовании ацилпиразолов за счет образования О-металлических производных (схема (1)), в связи с чем отпадает и предполагавшаяся ранее возможность (⁶) таутомерии 3-ацилпиразолов. Ясно, что поскольку в металлических производных 3-ацилпиразолов присутствует карбонильная группа, то солеобразование этих соединений связано с усилением поляризации связи N—H пиразольного цикла под влиянием электроноакцепторного эффекта ацильной группы (схема (II)). Очевидно, несмотря на большую электроотрицательность атома кислорода, нарушение ароматичности пиразольного цикла в случае образования О-производных является настолько сильным препятствием, что солеобразование по атому азота является энергетически более выгодным процессом.

Что касается упомянутого выше батохромного сдвига в у.-ф. спектрах 3-ацетилпиразолов в щелочной среде, то последний, по всей вероятности, связан с некоторой деформацией системы π -электронов пиразольного цикла, что подтверждается и отмеченным выше смещением полосы $C=O$ -группы в и.-к. спектрах солей 3-ацетилпиразола.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 686.
² E. Baly, W. Tuck, E. Marsden, M. Gazdar, J. Chem. Soc., 91, 1572 (1907).
³ Н. К. Кочетков, Я. Домбровский, ЖОХ, 26, 3081 (1956). ⁴ J. Spenser, J. Chem. Soc., 1956, 3659. ⁵ A. Angeli, Atti Linc., [5] 29, 94 (1914).
⁶ Н. К. Кочетков, И. Амбруш, ЖОХ, 27, 2741 (1957). ⁷ H. Keller, H. Halban, Helv. Chim. Acta, 27, 1253 (1944). ⁸ A. Michaelis, A. Lachwitz, Ber., 43, 2106 (1910). ⁹ L. Knorr, Ber., 37, 3520 (1904). ¹⁰ C. Rojahn, Ber., 55, 2959 (1922). ¹¹ Ю. Н. Шейнкер, В. М. Резников, ДАН, 102, 109 (1955).
¹² Н. К. Кочетков, Иван Амбруш, Т. И. Амбруш, Е. С. Северин, ЖОХ, 28, в. 11 (1958). ¹³ A. Soloway, S. Friess, J. Am. Chem. Soc., 73, 5000 (1951).

В. Е. ГУЛЬ и И. М. ЧЕРНИН

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ РАЗРЫВА ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 14 VII 1958)

В настоящем исследовании для получения данных о распределении и изменении напряжений в процессе роста области разрыва был разработан метод скоростной киносъемки в поляризованном свете. В качестве объектов исследования были выбраны: полиэтилен, полиметилметакрилат и вулканизированный каучук. Как известно, исследование напряжений в деформированном образце прозрачного материала в поляризованном свете основано на том, что под влиянием напряжений такие материалы становятся двоякопреломляющими. При этом в образце измеряются не сами напряжения, а наблюдается возникающий вследствие двойного лучепреломления оптический эффект, который позволяет судить о напряжениях, появляющихся в отдельных точках образца. В качестве источника света применялся прожектор мощностью в 3000 ватт или вольтова дуга на постоянном токе. Источники света регулировались таким образом, чтобы с помощью зеркал или системы линз можно было просвечивать испытываемые образцы параллельными лучами. Образцы деформировались до разрыва с помощью разрывной машины РММ-60, несколько измененной применительно к данным испытаниям. В качестве поляризатора использовался герпатитовый поляроид, помещенный в оправу, которая позволяла поворачивать поляроид на любой угол. Анализатором служил тоже герпатитовый поляроид. В рассматриваемом случае линии, соединяющие точки с одинаковой окраской, позволяют судить о нормальных напряжениях в поперечном сечении образца, так как разность главных напряжений равна нормальному напряжению в поперечном сечении.

Исследование процесса разрыва полиэтилена, метилметакрилата и вулканизированного каучука показало, что между механизмами разрыва этих полимеров имеются существенные различия. На рис. 1 приводятся отдельные кадры из скоростной кинограммы процесса разрыва полиэтилена, снятой в поляризованном свете. На этих кадрах изображены заключительные стадии процесса разрыва полиэтилена, растягиваемого со скоростью 500 мм/мин при температуре 20°. Образцы полиэтилена размером 50 × 60 мм имели надрезы с двух сторон по 2 мм для того, чтобы заранее определить направление роста области разрыва. Скорость транспортировки киноплёнки была 1000 кадр/сек. Из рассмотрения рис. 1 следует, что заключительные стадии процесса разрыва, протекающие со сравнительно большой скоростью за малые доли секунды, характеризуются отсутствием перенапряжений в месте роста области разрыва. Предшествующий этому период соответствует обычно принятым описаниям процесса разрыва полиэтилена: в месте роста области разрыва наблюдаются характерные пятна, свидетельствующие о наличии перенапряжений. На рис. 2 представлены кадры скоростной киносъемки, соответствующие моменту времени, предшествующему началу быстрого роста области разрыва и моменту распро-

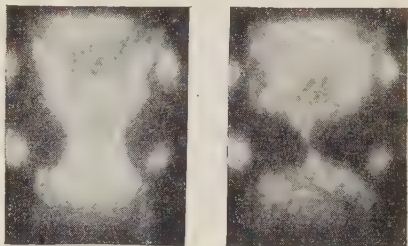


Рис. 1. Заключительные кадры скоростной кинограммы разрыва образца полиэтилена, снятой в поляризованном свете

странения области разрыва с большой скоростью. В начале деформации заметно неоднородное распределение напряжений в образце. В месте над-
резов имеются пики перенапряжений.

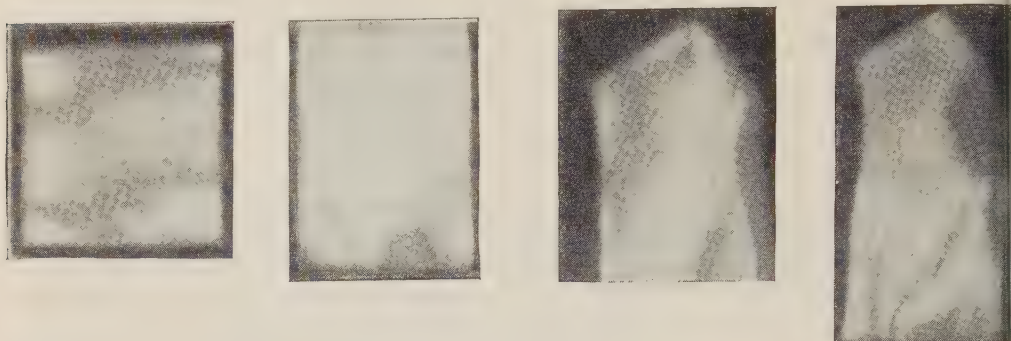


Рис. 2. Кадры из скоростной кинограммы разрыва полиэтилена, снятой в поляризованном свете: *а* — начало деформации, *б* — начало образования «шейки», *в* — начало роста области разрыва, *г* — момент распространения области разрыва с большой скоростью

Однако дальнейшее растяжение сопровождается сглаживанием пиков перенапряжений. При этом образуется характерная «шейка», по мере роста которой растут размеры области однородного распределения напряжений и, наконец, насту-

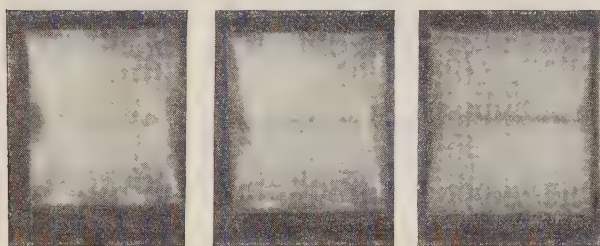


Рис. 3. Кадры из скоростной кинограммы разрыва полиметилметакрилата, снятой в поляризованном свете

пает быстрое разрастание области разрыва. На этой стадии, в противоположность результатам, полученным для других полимеров, пиков перенапряжений не наблюдается.

Совершенно иной характер имеет разрыв линейных полимеров в застеклованном состоянии. На рис. 3 изобра-

жены некоторые кадры скоростной киносъемки полиметилметакрилата в поляризованном свете. Поляризационная картина соответствует существующим представлениям о механизме разрыва полимеров в застеклованном состоянии. Сразу же после начала деформации в месте надреза возникает перенапряжение, возрастающее по мере растяжения образца. Увеличение перенапряжений иллюстрируется увеличением интенсивности потемнений в местах надрезов образца. Весьма любопытное и, как нам кажется, важное обстоятельство состоит в том, что по мере растяжения образца полиметилметакрилата размеры плотного потемнения (на изображении образца, снятого в поляризованном свете) увеличиваются, но не одинаково во всех направлениях. Потемнение распространяется преимущественно в направлении, перпендикулярном направлению растяжения. Следовательно, от одного дефекта к другому, по мере деформации, перпендикулярно направлению растяжения распространяются области перенапряжений. Судя по интенсивности потемнений, перенапряжения тем меньше, чем дальше находится рассматриваемая точка, лежащая в области потемнений, от границ дефекта образца (в данном случае — надреза). Наконец, наступает момент, когда области потемнений сливаются и происходит выравнивание плотности потемнения. В

плоскости, перпендикулярной оси растяжения образца, возникли перенапряжения, сначала различные в разных точках наиболее опасного сечения (в зависимости от степени удаления от границ дефекта), а затем (рис. 3 в) равные по величине. В неразорванном образце полиметилметакрилата существует область равных перенапряжений. В рассматриваемом случае геометрическое место точек равных значений перенапряжений проходит по плоскости, перпендикулярной оси растяжения. По этой плоскости происходит разделение образца на две части.

В качестве примера полимеров с развитой пространственной структурой были исследованы вулканизованные пленки каучука из натурального латекса. Эти пленки характеризуются большой по сравнению с другими вулканизатами прочностью. Образцы, надрезанные, как указывалось выше, растягивались до разрыва на $900 \div 1000\%$. Перенапряжений в местах надрезов в том виде, как это указывалось раньше, не наблюдалось. Однако наблюдалось возникновение поверхностей перенапряжений, расположенных не перпендикулярно оси растяжения, а параллельно ей. В исследованных образцах две поверхности перенапряжений являлись касательными к границам надреза. На одной из стадий процесса разрыва по этим поверхностям перенапряжений происходит разделение образца на части. Оставшаяся часть в процессе дальнейшего растяжения становится все более неоднородной (в смысле распределения напряжений) и образец разделяется на тяжи. Вследствие того, что в рассматриваемом случае надрезы не выполняли обычной функции — фиксировать место разрыва, а после расслоения образца по поверхностям, касательным к границам надрезов, образец деформировался как ненадрезанный и рвался в случайном месте, зафиксировать картину распределения напряжений в момент быстрого роста области разрыва нам не удалось.

Однако рассмотрение рис. 4 дает основание считать, что разрыв происходит в однородном (в смысле распределения напряжений) материале. Таким образом, на основании исследования процесса разрыва полимеров методом скоростной киносъемки в поляризованном свете установлены принципиальные различия в распределении напряжений при растяжении образцов полимеров. Линейные кристаллизующиеся полимеры типа полиэтилена характеризуются тем, что быстрое распространение поверхности разрыва происходит в однородной зоне напряжений. Линейные полимеры в застеклованном состоянии, типа полиметилметакрилата, разрываются по поверхности, перпендикулярной оси деформации, причем эта поверхность сначала является геометрическим местом точек равных значений перенапряжений. Полимеры с развитой пространственной структурой, типа вулканизатов из пленок натурального латекса, характеризуются распределением напряжений в плоскостях, расположенных вдоль оси растяжения. Разрыв образцов происходит по этим поверхностям, когда перенапряжения достигают достаточно больших значений.

В заключение авторы выражают глубокую признательность акад. В. А. Каргину за ряд весьма ценных советов и помощь, оказанную в процессе выполнения настоящей работы, а также Б. М. Коварской за предоставление образцов для испытаний.

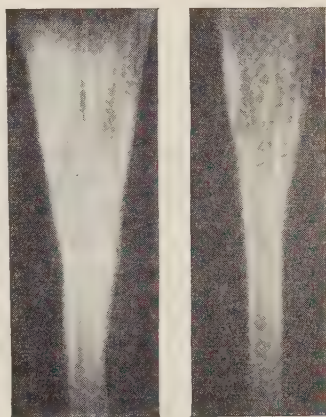


Рис. 4. Кадры из скоростной кинограммы разрыва пленки вулканизованного каучука, снятой в поляризованном свете

С. П. ЖДАНОВ

О ДЕГИДРАТАЦИИ И РЕГИДРАТАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 11 VII 1958)

В обычных условиях получения порошков кварца поверхность частиц кварца, подобно поверхности силикагелей, гидратирована и несет гидроксильные группы, валентно связанные с атомами кремния ^(1,2). Образование на поверхности кварца в результате ее гидратации тетраэдрических кремнекислородных групп, свободные, выходящие на поверхность вершины которых занимают одновалентные группы OH, приводит к валентному насыщению и нормальной координации поверхностных атомов Si и O. Как известно, реакция гидратации поверхности SiO₂ экзотермична. В результате перехода предельно дегидратированной поверхности аморфного SiO₂ в предельно гидратированную, по данным Брунауэра и др. ⁽³⁾, полная поверхностная энергия уменьшается приблизительно на 130 эрг/см². Поэтому можно ожидать, что при контакте вновь образованной поверхности кварца с водой, как это имеет место при обработке порошков кварца в водных растворах кислот для удаления загрязнений или при отмучивании их в воде, для разделения на фракции, поверхность кварца должна находиться в состоянии предельной гидратации, при котором количество гидроксильных групп на единицу поверхности максимально и соответствует количеству связей Si—O—Si, разорванных при образовании поверхности; оно должно быть близким у различных образцов кварца ввиду идентичности их кристаллической структуры.

На основании кристаллохимических данных можно показать, что возможные изменения количества гидроксильных групп на единицу поверхности кварца в состоянии предельной гидратации в зависимости от выбора плоскостей раскалывания ограничиваются пределами 9,9—16,0 $\mu\text{M}/\text{m}^2$ ⁽²⁾. Если учесть проявление анизотропии при раскалывании, отмеченное Энгельгардтом ⁽⁴⁾, то верхний предел поверхностной концентрации гидроксильных групп должен быть понижен до 12,6 $\mu\text{M}/\text{m}^2$. Однако определения содержания гидроксильных групп на единицу поверхности кварца, по данным термической дегидратации, приводят обычно к значительно большему и притом различным величинам. Не представляется возможным интерпретировать экспериментальные результаты, если считать, что поверхностные гидроксильные группы являются единственным источником воды, выделяющейся при прокаливании кварца.

В настоящей работе исследовалась дегидратация в вакууме порошка непрозрачного кварца ($s = 5,4 \text{ м}^2/\text{г}$) и горного хрусталя ($s = 0,58 \text{ м}^2/\text{г}$), а также регидратация поверхности горного хрусталя после прокалывания при 1150° и произведено сопоставление адсорбционных свойств исходной (предельно гидратированной), предельно дегидратированной и регидратированной поверхностей горного хрусталя по отношению к адсорбции паров воды. Прокалывание порошков кварца производилось в кварцевой ампуле, припаянной к вакуумной установке. Вода, выделяющаяся в каждом интервале температур прокалывания, конденсировалась в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, и количественно определялась либо весовым методом, путем поглощения ее перхлоратом магния, либо объемным методом.

Установка для исследования дегидратации позволяла количественно определять также и водород, выделяющийся при прокаливании кварца (1).

На рис. 1 приведены кривые дегидратации в вакууме различных образцов кварца с предельно гидратированной поверхностью. Кривые 2 и 5 получены в настоящей работе, кривые 1, 3 и 4 заимствованы из работы Штобера (1). Несмотря на то, что количество воды, выделяющейся $\mu\text{M}/\text{м}^2$

при прокаливании, отнесено к единице поверхности, оно изменяется для разных образцов кварца в весьма широких пределах (от 5 до $50 \mu\text{M}/\text{м}^2$). В отличие от этого при прокаливании силикагелей наблюдаются лишь незначительные колебания в содержании структурной воды на единице поверхности, если величины удельных поверхностей определены достаточно надежно (5).

Так как все кривые рис. 1 относятся к образцам кварца, поверхность которых по условиям получения должна отвечать состоянию предельной гидратации, то очевидно, что расхождение кривых рис. 1 не может быть связано с возможными различиями в степени гидратации поверхности кварцев. Это тем более невероятно потому, что возможное предельное содержание гидроксильных на единице поверхности кварца, определяющееся особенностями структуры кристаллической решетки и механической анизотропией кристаллов, составляет, как указывалось, всего $12,6 \mu\text{M}/\text{м}^2$. Штобер (1) считает причиной расхождения полученных им кривых дегидратации наличие примесей глинистых минералов в кварцах, могущих быть источниками выделения воды при прокаливании. Не следует, однако, исключать возможность наличия в кристаллах кварца свободной (молекулярной) воды, не удаляющейся при откачке порошков без нагревания. Эта вода может быть адсорбирована в тончайших трещинах или находиться в адсорбированном состоянии или в состоянии твердого раствора в самой кристаллической решетке. Известно, что вода часто обнаруживается в кристаллах кварца спектроскопически.

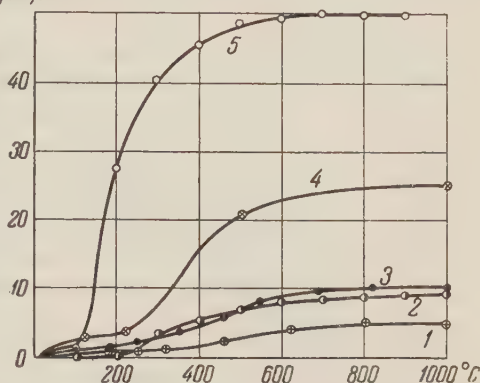


Рис. 1. Кривые дегидратации различных образцов кварца в вакууме

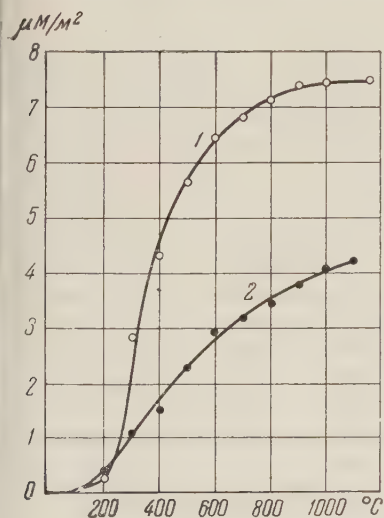


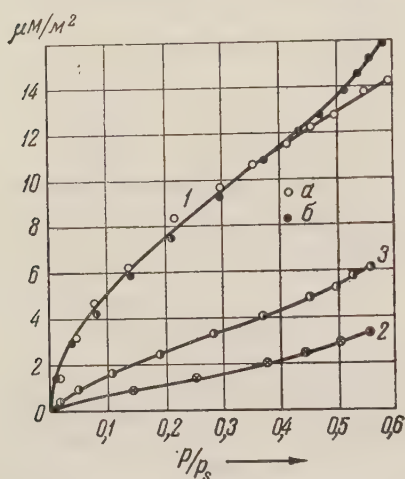
Рис. 2. Сопоставление кривых дегидратации, полученных на исходном и регидратированном кварце. 1 — исходный, не прокаливавшийся кварц; 2 — прокаленный при 1150° и регидратированный

сталах данного образца кварца подтверждается тем, что прокаливание его при 200° приводит к значительному увеличению адсорбции воды, в то время как поверхность, измеряемая по азоту, остается практически неизменной (6). При наличии трещин, гидратированная поверхность которых лишь частично доступна для молекул азота, величина удельной поверхности порошков кварца, определяемая по адсорбции азота, будет меньше действительной и рассчитываемые на 1 м^2 количества структурной воды могут оказаться су-

шественно завышенными. Это обстоятельство также может быть одной из возможных причин несоответствия количеств структурной воды, определяемых из кривых дегидратации различных образцов кварца (рис. 1). Определения содержания структурной воды на регидратированной поверхности кварца и исследования адсорбции воды на такой поверхности свидетельствуют о том, что значительная часть воды, выделяющейся при прокаливании некоторых образцов кварца, образуется не за счет поверхностных гидроксил.

На рис. 2 приведены кривые дегидратации горного хрусталя III ($s = 0,58 \text{ м}^2/\text{г}$). Кривая 1 относится к исходному, ранее не прокаливавшемуся порошку, а кривая 2 получена на том же образце, но после того, как его поверхность была предельно дегидратирована прокаливанием при 1150° , а затем регидратирована выдерживанием в воде в течение 1 мес. при комнатной температуре. Как следует из сопоставления кривых рис. 2, в результате регидратации значительное количество гидроксидов возродилось на поверхности кварца. Однако количество воды, выделяющейся при прокаливании с регидратированной поверхности кварца, при всех температурах выше 200° оказывается значительно меньшим, чем для исходного порошка кварца с предельно гидратированной поверхностью.

Рис. 3. Начальные участки изотерм адсорбции воды на одном и том же порошке кварца, обработанном в разных условиях. 1а — исходный предельно гидратированный образец; 1б — прокален при 1150° и после этого выдержан в воде в течение 1 мес.; 2 — прокален при 1150° в вакууме; 3 — выдержан после прокалывания при 1150° в парах воды (при $p/p_s = 1$) 48 час.



Если эти различия находятся в связи с неодинаковым содержанием гидроксидов на единице поверхности исходного и регидратированного образцов, то различная степень гидратации поверхности должна обнаружиться на изотермах адсорбции воды, так как адсорбция воды весьма чувствительна к степени гидратации поверхности кремнезёмов (^{8, 5, 2, 7}). Однако, как видно из рис. 3, изотермы адсорбции воды, отнесенные к единице поверхности, на исходном (1а) и регидратированном (1б) кварцах в области заполнения монослоя практически совпадают. Это может, очевидно, иметь место лишь при близости химического строения и степени гидратации поверхности в обоих случаях. Из этих данных следует, что при первом прокаливании порошка горного хрусталя вместе с водой, образовавшейся за счет поверхностных групп ОН, необратимо выделилось значительное количество воды, находившейся, очевидно, не на поверхности, а в толще кристаллов кварца.

Количество гидроксидов на единице поверхности регидратированного кварца, определенное по кривой дегидратации 2 рис. 2 с учетом $0,48 \text{ м}^2/\text{М}^2 \text{ Н}_2$, выделившихся при его прокаливании в интервале температур $500\text{—}1100^\circ$, составляет $9,44 \text{ м}^2/\text{М}^2$.

Эта величина лишь не на много меньше нижнего предела возможного содержания гидроксидов на единице поверхности кварца в состоянии предельной гидратации ($9,9 \text{ м}^2/\text{М}^2$). Регидратация поверхности кварца, прокаленного при 1150° , происходит также и при выдерживании в парах воды при $p/p_s = 1$. Как видно из изотерм 2 и 3 рис. 3, адсорбция воды заметно увеличивается в результате выдерживания в парах, что указывает на частичное возрождение гидроксидов на поверхности. Однако процесс регидратации при выдерживании в парах не заканчивается, и для его завершения требуется более длительное время, а может быть, и другие условия.

Из приведенных в настоящей работе результатов следует, что необходимо особенно осторожно подходить к оценке количества гидроксильных групп на поверхности кварца по данным термической дегидратации. Наблюдающееся при прокаливании кварца выделение водорода представляет интерес с разных точек зрения и заслуживает специального рассмотрения.

Автор выражает признательность М. М. Дубинину и А. В. Киселеву за интерес к работе и Е. В. Коромальди за участие в измерениях.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
10 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Stöber, Koll. Zs., **145**, 17 (1956). ² С. П. Жданов, А. В. Киселев, ЖФХ, **31**, 2213 (1957). ³ S. Bräuner, D. Z. Kantro, C. H. Weise, Canad. J. Chem., **34**, 1483 (1956). ⁴ W. Engelhardt, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., **3**, 43 (1944). ⁵ Л. Д. Белякова, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ЖФХ, **31**, 1577 (1957). ⁶ С. П. Жданов, ДАН, **120**, 103 (1958). ⁷ М. М. Егоров, Т. С. Егорова, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, **114**, 579 (1957). ⁸ С. П. Жданов, ДАН, **68**, 99 (1949).

Ю. М. ПОЛУКАРОВ и В. В. БОНДАРЬ

ЗАВИСИМОСТЬ СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ СПЛАВОВ ОТ ИХ ФАЗОВОГО СОСТАВА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин 14 VII 1958)

К настоящему времени накоплен обширный материал по электроосаждению сплавов. Следует, однако, отметить, что основное внимание в исследованиях было обращено на отыскание различного рода условий электролиза, приводящих к соосаждению металлов. Влиянию структурных факторов и характеру взаимодействия компонентов при образовании сплавов в значительной степени определяющих физико-химические свойства покрытия, уделялось мало внимания.

Майер и Филлипс⁽¹⁾ исследовали влияние различных металлов при их соосаждении с медью в цианистом растворе на строение образующегося осадка; при этом авторы учитывали характер взаимодействия компонентов, исходя из данных диаграмм равновесия. Вместе с тем в ряде исследований⁽²⁾ было показано, что образующиеся при электрокристаллизации осадки по своему фазовому составу часто отличаются от строения, предполагаемого на основе диаграмм состояния этих систем. В частности, для сплавов эвтектического типа была установлена возможность образования сильно пересыщенных твердых растворов. Результаты настоящего исследования показали, что образование неравновесной фазы пересыщенного твердого раствора связано с сильным изменением и в строении поверхности осадка.

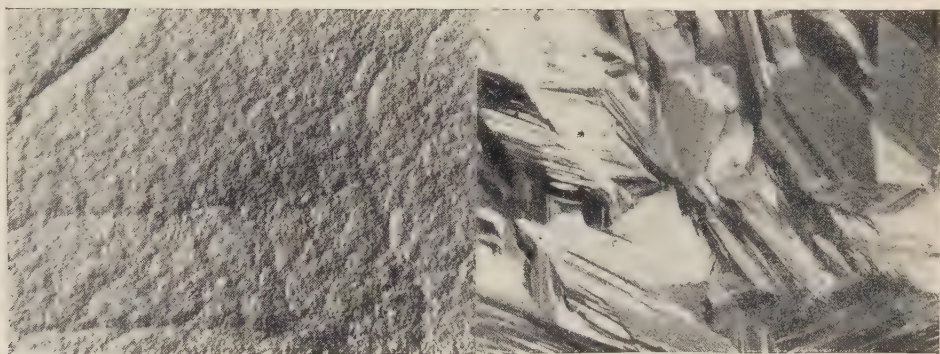
Для того чтобы свести к минимуму влияние побочных факторов, также сказывающихся на строении поверхности осадков, были выбраны металлы, позволяющие производить их совместное осаждение без добавления в раствор поверхностно-активных веществ или комплексообразователей. Одной из наиболее подходящих для этой цели оказалась система медь — висмут.

По данным Рауба⁽³⁾, при соосаждении Cu с Bi из хлорнокислых электролитов металлы кристаллизуются отдельно в соответствии с диаграммой состояния. Вместе с тем, исходя из представлений, развиваемых в нашей лаборатории⁽⁴⁾, и для этой системы в определенных условиях можно было ожидать образования пересыщенных твердых растворов висмута в меди. Действительно, при использовании раствора $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 0,6 M, $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ 0,4 N, pH 0,6 (раствор I), был получен сплав, содержащий фазу пересыщенного твердого раствора висмута в меди, с соответствующим увеличением параметра решетки меди до величины порядка 3,635—3,645 Å. Содержание висмута в твердом растворе росло с плотностью тока и, по данным рентгенографических измерений, достигало 12 вес. %. При дальнейшем повышении плотности тока возрастание пересыщения приводило к столь значительному нарушению решетки, что линии на рентгенограммах совершенно исчезали. По данным химического анализа, висмута в сплаве содержалось всегда больше, чем это вытекало из данных увеличения параметра решетки меди, однако каких-либо иных линий, кроме линий меди на рентгенограммах не было обнаружено. На подобное явление указывал Рауб для системы серебро — цинк⁽⁵⁾.



А

Б



В

Г

Рис. 1. Строение поверхности электролитических осадков меди и сплава медь — висмут, полученных из раствора, содержащего $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 0,6N, $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ 0,4N, и осадка висмута из хлорнокислого раствора. А — чистая медь, параметр меди $a_{\text{Cu}} = 3,608 \text{ \AA}$; Б — сплав медь — висмут, 70% меди, $a_{\text{Cu}} = 3,619 \text{ \AA}$; В — сплав медь — висмут, 50% меди, $a_{\text{Cu}} = 3,635 \text{ \AA}$; Г — чистый висмут

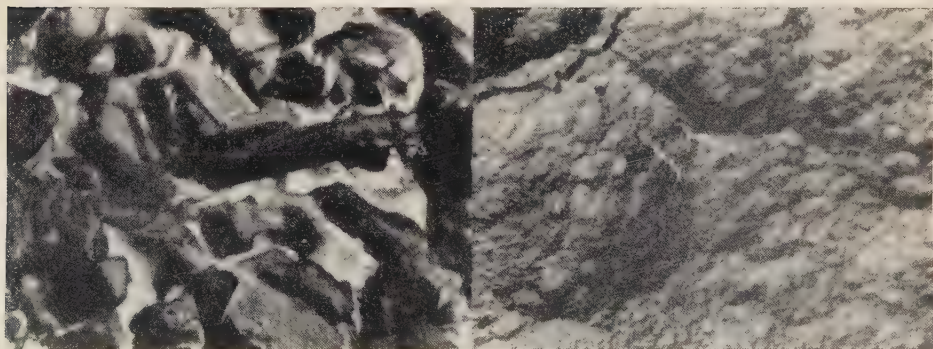


Рис. 2. Строение поверхности осадка сплава медь — висмут, полученного из раствора, содержащего $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 0,2N, $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ 0,8N. Состав сплава: медь 70%, висмут 30%

Рис. 3. Строение поверхности осадка сплава медь — олово, полученного из сернокислого электролита $a_{\text{Cu}} = 3,700 \text{ \AA}$



Из рис. 1, где приведены электронно-микроскопические снимки поверхности осадков сплавов с различным содержанием в них висмута, видно, что с ростом пересыщения твердого раствора поверхность осадка становится более гладкой и при значительном пересыщении — блестящей.

Осадки, возникающие из растворов, в которых отношение количества висмута к количеству меди было значительно больше, чем в растворе I, а именно: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 0,2 N, $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ 0,8 N, pH 0,6 (раствор II), представляли собой смесь чистых кристаллов меди и висмута. На рис. 2 приведена фотография поверхности осадка того же состава, что и представленный на рис. 1 Б, однако полученного из раствора II.

Зависимость строения осадка сплава от его фазового состава подтверждается и данными, полученными при исследовании сплавов медь — олово и олово — свинец.

На возможность образования пересыщенных твердых растворов олова в меди (до 14—16%) при получении этого сплава из цианистых растворов указывали Лейнер⁽⁶⁾ и Рауб⁽⁷⁾, при этом последний полагал, что образование пересыщенных твердых растворов возможно только в условиях, когда потенциалы разряда ионов сближены с помощью комплексообразователей и поверхностно-активных веществ. Несостоятельность этой точки зрения была показана в более ранних работах нашей лаборатории^(4,8). Действительно, при электролизе раствора, содержащего $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 25 г/л, SnSO_4 75 г/л, H_2SO_4 100 г/л, совместный разряд ионов наступает после достижения предельного тока по меди. При этом возникает сильно пересыщенный по сравнению с диаграммой равновесия твердый раствор. Значение параметра решетки меди достигало 3,745 Å, что соответствовало концентрации олова в твердом растворе около 22 вес.% (согласно диаграмме равновесия растворимость олова в меди при комнатной температуре не превышает 1%⁽⁹⁾).

На рис. 3 приводится фотография поверхности осадка сплава медь — олово. Осадок был плотным и мелкокристаллическим, несмотря на то, что соосаждение меди с оловом происходило в условиях разряда ионов меди в режиме предельного диффузионного тока.

По данным рентгенографических исследований, при получении сплава олово — свинец из раствора, содержащего $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2$ 0,8 N, $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 0,2 N, HClO_4 1N, не наблюдалось образования пересыщенных твердых растворов, что находится в соответствии с данными более ранних исследований⁽¹⁰⁾. Осадок имел крупнокристаллическое строение.

На основании проведенных исследований можно заключить, что образование пересыщенных твердых растворов оказывает существенное влияние на строение электроосаждаемых сплавов, способствуя возникновению мелкокристаллических осадков. Таким образом, возникновение мелкокристаллических и блестящих осадков сплавов можно ожидать в том случае, когда электрохимические условия способствуют образованию пересыщенных твердых растворов, а между решетками соосаждающихся металлов нет размерного и ориентационного соответствия, вследствие чего образование зародышей фазы более отрицательного металла затруднено⁽¹¹⁾.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
21 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. R. Meyer, A. Phillips, Trans. Electrochem. Soc., 73, 377 (1938).
² E. Raub, Metalloberfläche, 7, 2, 17A (1953); T. Banarjee, Symposium on Electroplating and Metal Finishing, 1952, p. 29. ³ E. Raub, Zs. Erzbergbau u. Metallhüttenwesen, 5, 4, 153 (1952). ⁴ Ю. М. Полукаров, К. М. Горбунова, ЖФХ, 32, 762 (1958). ⁵ E. Raub, B. Wulhorst, Metallforschung, 38, 41 (1947).
⁶ Д. И. Лайнер, Сборн. Металловедение цветных металлов и сплавов, в. 12, 70 (1950).
⁷ E. Raub, F. Sautter, Metalloberfläche, 11, 8, 249 (1957). ⁸ Ю. М. Полукаров, К. М. Горбунова, ЖФХ, 31, 871 (1956). ⁹ С. Т. Конобеевский, В. П. Тарасова, ЖФХ, 9, 681 (1937). ¹⁰ Д. И. Лайнер, Диссертация, М., 1943. ¹¹ П. Д. Данков, Тр. 2-й конф. по коррозии металлов, ч. II, Изд. АН СССР, 1943, стр. 121; П. Д. Данков, ЖФХ, 20, 853 (1946).

Академик Викт. И. СПИЦЫН и В. В. ГРОМОВ

ВЛИЯНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ СУЛЬФАТА БАРИЯ НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Радиоактивное излучение может вызывать в твердых телах разнообразные изменения, сводящиеся в основном к тем или иным нарушениям их кристаллической решетки ⁽¹⁾ и к возникновению электрических зарядов на поверхности ⁽²⁾. Это должно в свою очередь влиять на физико-химические свойства твердых тел и, в частности, на скорость реакций изотопного обмена в гетерогенных системах ⁽³⁾, каталитическую активность ⁽⁴⁾, сорбционные процессы и другие явления ⁽⁵⁾.

Авторами данного сообщения изучено влияние радиоактивности на сорбционные свойства твердых тел. В качестве сорбента был выбран хорошо исследованный ранее сульфат бария ⁽⁶⁻⁸⁾. Изучалась адсорбция на нем из водных растворов кислотного оранжевого красителя (оранж АТ2Б) ($C_{16}H_{11}O_4N_2S$) Na и двух основных красителей — метиленового голубого ($C_{16}H_{18}N_3S$) Cl и бриллианта зеленого ($C_{27}H_{35}N_2$)Cl. Источником радиоактивного излучения служила S^{35} , вводимая в сульфат бария при его осаждении. S^{35} испускает только β -частицы с малой энергией ($E_{\text{макс}}=0,169\text{Мэв}$) и имеет достаточно большой период полураспада ($T_{1/2}=87,1$ дня). Как излу-

Таблица 1
Характеристика использованных осадков $BaSO_4$

№ препарата	Удельн. поверхн., м ² /г	Удельн. активн., мКи/г
1	0,74	0
2	0,68	0,01
3	0,68	0,1
4	0,78	1
5	0,76	4
6	0,78	10

читель она обладает рядом преимуществ: позволяет работать с препаратами большой удельной активности при минимальной защите; ее излучение почти полностью поглощается внутри осадка $BaSO_4$. Кроме того, действие излучения на жидкую фазу оказывается незначительным, так как растворимость $BaSO_4$ мала и количество радиоактивной серы, попадающей в раствор, невелико.

Препараты $BaSO_4$ готовились по Кольтгофу ⁽⁷⁾ и Рутгерсу ⁽⁸⁾. Горячие 0,1 N растворы $BaCl_2$ и Na_2SO_4 , содержащего определенное количество S^{35} , сливались с одинаковой скоростью (в течение 30 мин. по 200 мл обоих растворов) при перемешивании. Затем перемешивание продолжалось 1 час при нагревании до 70—80°. После этого осадки отстаивались в маточном растворе 16 час. Далее производилось их отмывание от ионов Na^+ , Cl^- и Ba^{2+} , так как соль бария добавлялась с некоторым избытком, чтобы в растворе оставалось как можно меньше радиоактивных анионов SO_4^{2-} . В заключение осадки дважды промывались этиловым спиртом и сушились при температуре 80—100° до постоянного веса. Характеристика полученных осадков приведена в табл. 1.

Удельная поверхность осадков $BaSO_4$ определялась визуально-микроскопическим методом (увеличение 1350×). Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными Рутгерсом ⁽⁸⁾ таким же способом и электронно-микроскопическим методом, а также при изучении поглощения различных красителей осадком $BaSO_4$ ^(7,8).

Методика наших экспериментов была следующей: 3 г осадка при температуре $25 \pm 0,5^\circ$ встряхивались в течение 4 час. с 15 мл раствора красителя соответствующей концентрации. После этого определялось содержание красителя в жидкой фазе спектрофотометрическим методом с помощью риборов СФ-4 и СФ-2М (последний позволяет работать на максимуме светопоглощения). Ошибка измерений лежала в пределах 3—4%. Предварительными опытами было установлено время, необходимое для установления равновесия между твердой и жидкой фазами, оно обычно не превышало 1 часа. Концентрация красителя изучалась в пределах от 10 до 200—250 мг/л. Растворы характеризовались следующими значениями pH: кислотный оранжевый 5,5—5,8, метиленовый голубой 6,2—6,9, бриллиант зеленый 3,9—4,6.

Результаты проведенного исследования показаны на рис. 1, 2 и 3. Все данные получены из трех параллельных опытов. Отклонение от среднего не превышало 5%. Было установлено, что наиболее сильно поглощается осадком BaSO_4 кислотный оранжевый краситель; его сорбция на порядок выше, чем остальных изученных красителей. Метиленовый голубой сорбируется несколько ольше, чем бриллиант зеленый.

Следует отметить, что величина сорбции обоих основных красителей падает с увеличением удельной радиоактивности сульфата бария. Осадок активностью 10 мСи/г характеризуется сорбционной емкостью по метиле-

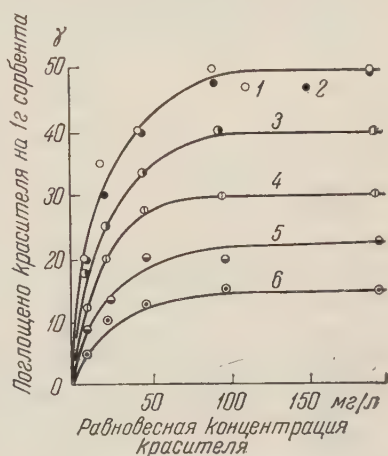


Рис. 1. Сорбция метиленового голубого осадком BaSO_4 различной удельной активности. 1 — неактивный осадок; 2 — 0,01 мСи/г; 3 — 0,1 мСи/г; 4 — 1 мСи/г; 5 — 4 мСи/г; 6 — 10 мСи/г

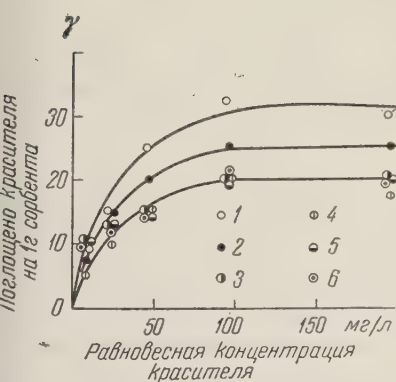


Рис. 2. Сорбция бриллианта зеленого осадком BaSO_4 различной удельной активности. Обозначения см. рис. 1

новому голубому, равной 15 $\gamma/\text{г}$ (неактивный 50 $\gamma/\text{г}$), по бриллианту зеленому 20 $\gamma/\text{г}$ (неактивный 30 $\gamma/\text{г}$). Напротив, сорбция кислотного оранжевого возрастает с увеличением радиоактивности препарата BaSO_4 . При активности 10 мСи/г сорбционная емкость осадка составляет 455 $\gamma/\text{г}$ (неактивный 380 $\gamma/\text{г}$). На рис. 4 показана зависимость величин сорбции красителей от удельной радиоактивности BaSO_4 . Для метиленового голубого в пределах активности 0,01—10 мСи/г сорбционная емкость ли-

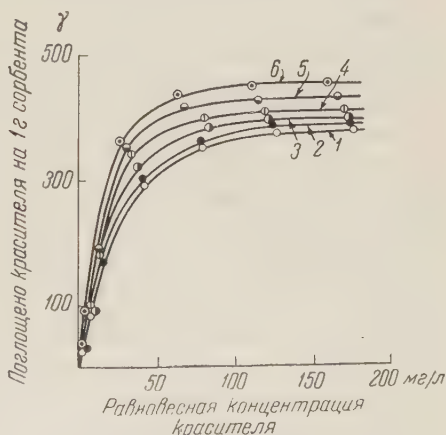


Рис. 3. Сорбция кислотного оранжевого осадком BaSO_4 различной удельной активности. Обозначения см. рис. 1

нейно зависит от логарифма удельной активности BaSO_4 . Для бриллиант зеленого резкое падение величины сорбции наблюдается в интервале активности сорбента 0,01—0,1 мСи/г, дальнейшее повышение удельной радиоактивности осадка до 10 мСи/г не вызывает существенного понижения его сорбционной емкости.

Возникал вопрос, не является ли уменьшение адсорбции изученных основных красителей при возрастании радиоактивности сорбента кажущимся, не зависит ли оно от их обесцвечивания под действием излучения. Для проверки подобного предположения были поставлены специальные опыты. К раствору красителя добавлялся меченый сульфат натрия, активность которого по S^{35} в 10; 100 и 500 раз превышала содержание S^{35} в жидкой фазе над осадком BaSO_4 с удельной активностью 10 мСи/г. Через определенные промежутки времени концентрация красителя проверялась спектрофотометрическим методом. Оказалось, что взятые красители устойчивы к действию β -излучения S^{35} в течение 40—50 час. даже при концентрации S^{35} до 8 мСи/л. Такая концентрация S^{35} намного превышает содержание в изученных равновесных растворах.

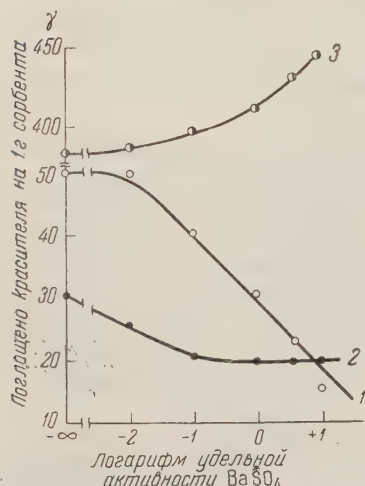


Рис. 4. Влияние активности BaSO_4 на сорбцию красителей. 1 — метиленовый голубой, 2 — бриллиант зеленый, 3 — кислотный оранжевый

случае отсутствуют какие-либо дальнейшие изменения концентрации красителя. Таким образом, в наших опытах изменение сорбции красителя осадками сульфата бария разной удельной активности нельзя приписать разрушению красителя под действием излучения S^{35} .

Очевидно, в жидкой фазе отсутствовали также ощутимые химические или радиационно-химические изменения, которые могли бы повлиять на устойчивость красителей или величину их адсорбции. Это мнение подтверждается тем, что значения величины рН для равновесных растворов в пределах ошибки измерений не изменялись по сравнению с исходными растворами красителей.

Мы предполагаем, что обнаруженное изменение сорбции красителей связано с появлением положительного заряда на осадке радиоактивного сульфата бария за счет непрерывного излучения им β -частиц. Очевидно, величина этого заряда возрастает с увеличением удельной активности осадка. В таком случае на радиоактивном сорбенте, являющемся β -излучателем, основным краситель, обладающий окрашенным катионом, должен сорбироваться хуже, а кислотный краситель с окрашенным анионом лучше, чем это происходит в присутствии нерадиоактивного сорбента. Подобную картину мы и наблюдали в описанных выше опытах.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
25 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. J. Dienes, G. H. Vineyard, *Radiation Effects in Solids*, N. Y.—London, 1957.
- ² P. Curie, M. Curie, C. R., **130**, 647 (1900).
- ³ Викт. И. Спицын, И. Е. Михайленко, ДАН, **121**, 319 (1958).
- ⁴ А. А. Баландин, Викт. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, ДАН, **122**, 495 (1958).
- ⁵ Викт. И. Спицын, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1294.
- ⁶ L. Brouckere, *Ann. Chim. Belg.*, **10**, 92 (1933).
- ⁷ M. Kolthoff, W. M. McNevin, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1639 (1937).
- ⁸ A. M. Rutgers, W. van den Hevel, *Experientia*, **11**, Fasc. 12, 481 (1955).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. С. ХОДАКОВ и Э. Р. ПЛУЦИС

О РАСТВОРИМОСТИ ТОНКОИЗМЕЛЬЧЕННОГО КВАРЦА В ВОДЕ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 25 VII 1958)

Исследование физико-химических свойств тонкоизмельченного кварцевого песка и, в частности, его растворимости при комнатной температуре представляет интерес для понимания механизма твердения известково-песчаных вяжущих (^{1,2}) и роли тонкомолотого песчаного заполнителя в повышении прочности бетонов (³). Такие исследования могут также оказаться полезными при изучении механизма измельчения и для понимания тех процессов, которые совершаются с измельчаемым веществом в помольной камере. Однако, кроме обстоятельного исследования Демпстера и Ричи (⁴), почти отсутствуют работы, посвященные изучению влияния процесса измельчения на физико-химические свойства кварца, особенно в области высокой дисперсности. Это объясняется как новизной практического использования тонкомолотого кварцевого песка в промышленности, так и трудностями дисперсионного анализа в области размеров частиц в доли микрона и менее.

В настоящей работе исследовалась растворимость кварцевых порошков дистиллированной воде. Необходимые для исследования порошки приготавливались путем измельчения в вибромельнице сухим способом кварцевого песка Люберецкого карьера. Продолжительность измельчения была принята в 2; 4; 8 и 16 мин. Дисперсность исследуемых порошков оценивалась по величине их удельной поверхности, определявшейся методом низкотемпературной адсорбции азота (^{5,6}), и оказалась для всех исследуемых проб равной 7—9 м²/г, что соответствует средним размерам частиц примерно 0,3 м.

Количество кварца, содержащегося в растворе, измерялось фотоколориметрическим методом (⁷), сущность которого заключается в том, что при взаимодействии кислых растворов кремневой кислоты и молибдата аммония образуется желтый кремний-молибденовый комплекс, отвечающий составу $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Желтый комплекс затем восстанавливается до образования кремний-молибденовой сини. Чувствительность этого метода достигает 1 мг/л.

Измельченные порошки весом 10 г помещались в стеклянные цилиндры, заливались 300 мл дистиллированной воды и встряхивались на механической мешалке в продолжение нескольких часов. В дальнейшем пробы хранились без перемешивания. Контрольными опытами было показано, что периодическое перемешивание при длительных сроках хранения не оказывает существенного влияния на скорость растворения. Пробы объемом до 20 см³ отбирались пипеткой из верхней части сосудов и тщательно центрифугировались. Повышение температуры отцентрифугированного раствора до 100° не увеличивало содержания в нем кремнекислоты, что указывает на отсутствие заметных количеств взвешенных частиц.

Влияние стекла сосудов и кремния, содержащегося в стали (попадающей в порошки за счет износа мельницы и шаров), на измеряемые величины содержания кремнекислоты в растворе было учтено в опытах, в которых

вместо кварцевого порошка применялся порошок корунда. Измельчение корунда и измерения с ним были произведены в аналогичных с кварцем условиях, а содержание намола стали в порошке корунда значительно превышало содержание стали в кварцевых порошках. Эти опыты показали, что

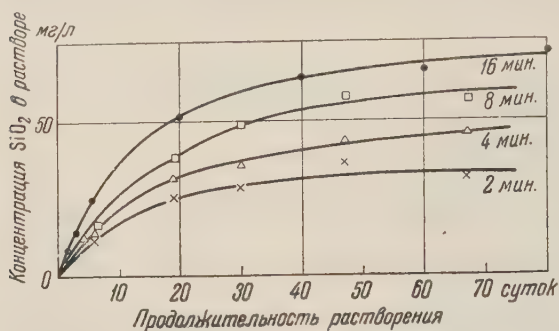


Рис. 1. Кинетика растворения кварцевого песка в воде при 20° при различных продолжительностях измельчения

бренным нами методом измерения содержания кремнезема в растворе ⁽⁸⁾

На рис. 1 приведены кривые кинетики растворения тонкоизмельченного кварцевого песка в воде. Ход этих кривых подтверждает образование истинного, а не коллоидного раствора. В противном случае можно было бы ожидать уменьшения измеряемых величин растворимости со временем после окончания перемешивания. Кривые, представленные на рис. 1, хорошо описываются кинетическим уравнением

$$C = C_p (1 - e^{-k\tau}), \quad (1)$$

где C — концентрации SiO_2 , перешедшего в раствор за время τ , C_p — растворимость; k — константа скорости растворения. Величины C_p можно определить по данным рис. 1, из которого видно, что в условиях наших опытов насыщение наступает приблизительно через 60—80 суток растворения.

Уравнение (1) удобно написать в виде

$$\ln \frac{C_p}{C_p - C} = k\tau,$$

что в полулогарифмических координатах изображается прямой, тангенс угла наклона которой равен k . Экспериментальные данные, приведенные на рис. 2, подтверждают справедливость уравнения (1) применительно к рассматриваемому случаю и позволяют рассчитать константу k , величина которой, как это видно из рис. 2, не зависит от времени измельчения кварца и в условиях наших опытов равна 0,056 суток⁻¹. Вместе с тем, как показано на рис. 3, удлинение времени измельчения кварца сухим способом приводит к повышению величин растворимости C_p .

Полученные данные согласуются с тем обстоятельством, что рассматриваемые порошки тонкомолотого кварцевого песка обладают практически одинаковыми площадями поверхности, которые при прочих равных условиях определяют скорость растворения. Наряду с этим величина рас

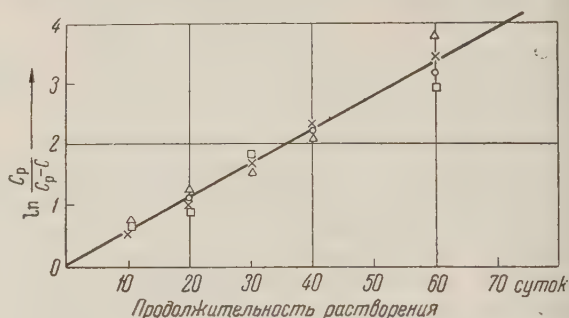


Рис. 2. Кинетика растворения кварцевого песка в координатах $\tau - \ln \frac{C_p}{C_p - C}$

творимости C_p при заданной температуре определяется, очевидно, физико-химическими свойствами порошка, изменяющимися в процессе измельчения. Это подтверждается также и тем, что процесс растворения тонкоизмельченного кварца в воде, как следует из табл. 1, является вполне обратимым: при повышении температуры растворимость кварцевого порошка значительно возрастает, понижение же температуры до комнатной вызывает постепенное уменьшение концентрации кремнекислоты.

Растворимость тонкоизмельченного кварца в воде при комнатной температуре, по нашим данным, достигает в некоторых случаях 120 мг/л, что не менее чем в 20 раз превосходит растворимость крупнокристаллического кварца (9).

Расчеты по формуле Кельвина, произведенные

с помощью измеренных величин удельной поверхности, показывают, что для исследованных тонкодисперсных порошков кварца наблюдаемые значения растворимости превосходят вычисленные не менее, чем в 16 раз. Если же учесть наличие неизбежных электрических зарядов на поверхности частиц, то эта разница еще более возрастет (10).

Увеличение растворимости в результате измельчения не удастся также приписать фракциям очень тонкодисперсных частиц в исследуемых порошках. Если бы растворимость определялась такими частицами, то следовало бы ожидать уменьшения концентрации кремнекислоты в растворе в связи с явлением перекристаллизации мелких частиц в крупные (10, 11). Сравнительно высокая растворимость должна была бы обеспечить значительную скорость этого процесса. Однако уменьшения

концентрации в наших опытах не наблюдалось даже при очень длительных наблюдениях (более года). Кроме того, удельные поверхности порошков, простоявших долгое время в воде, как показывают экспериментальные данные, также не претерпевают заметных изменений. С другой стороны, величина равновесной концентрации заметно зависит от времени измельчения песка, хотя его удельная поверхность в процессе помола не увеличивается*.

Аномально высокая растворимость тонкоизмельченного кварца в воде и резкий рост ее с увеличением продолжительности помола находят объяснение, если учесть, что в мельнице происходит не только измельчение частиц кварца, но и нарушение их кристаллической структуры (4).

При достаточно большой продолжительности помола диспергирование как таковое прекращается, а разупорядочивание кристаллической решетки

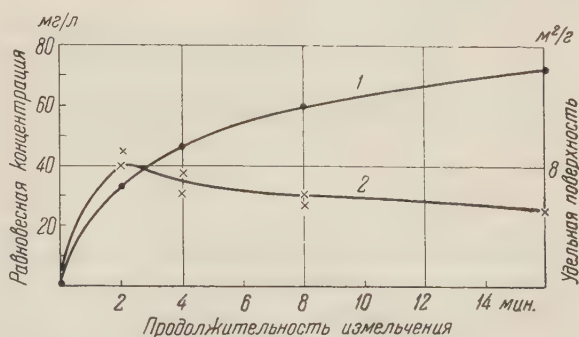


Рис. 3. Зависимость равновесной концентрации кремнекислоты в растворе от продолжительности измельчения кварцевого песка. 1 — равновесная концентрация, 2 — удельная поверхность

Таблица 1

Влияние температуры на растворимость тонкоизмельченного кварца в воде (мг/л)

C_p	Продолжительн. хранения при 100°, час.		Продолжительн. хранения при 20°, суток	
	1	3	11	25
33	60	109	—	—
60	82	169	—	—
73	176	222	109	87
89	160	210	128	115

* Это связано с очень большой энергонапряженностью применявшейся нами мельницы, в которой предел измельчения, свойственный кварцевому песку (12), достигается уже через 2 мин. помола.

продолжается вплоть до полного превращения кварца в его аморфизованную разновидность. Естественно поэтому связать наблюдаемые величины растворимости порошков не с их дисперсностью, а с разупорядочиванием кристаллической решетки кварца и образованием на поверхности частиц аморфизованных слоев (подобных слоям Бэйльби), обладающих повышенной свободной энергией.

Изложенные выше данные позволяют объяснить механизм образования гидросиликатов кальция и магния при взаимодействии их гидроокислов с тонкоизмельченным песком в водной среде при комнатной температуре. Как было показано (1), при этом в соединение с известью вступает до 7—8% кварцевого порошка, что не удастся отнести только за счет реакций на поверхности зерен (2). Известно, что растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 20° равна соответственно 1300 и 30 мг/л; растворимость кварца, как это наблюдалось нами, достигает 120 мг/л. Такие значения растворимости исходных компонентов обеспечивают возможность протекания реакции в жидкой фазе с образованием гидросиликатов кальция и магния, растворимость которых чрезвычайно мала. Поэтому в водной среде создаются условия, обеспечивающие очень большие пересыщения для новообразований, что обуславливает выкристаллизование чрезвычайно мелких зародышей новой фазы, их дальнейший рост и срастание между собой. В результате образуется кристаллизационная структура известково-песчаного камня, прочность которого достигает 240 кг/см².

Таким образом, механизм твердения известково-песчаных вяжущих можно считать аналогичным механизму кристаллизационного твердения через раствор таких минеральных вяжущих, как, например, гипс (13, 14). При этом прочность твердеющих известково-песчаных изделий нарастает в результате срастания между собой кристалликов новообразований в пересыщенных растворах этих же веществ (15, 16).

Подобным же образом можно объяснить и роль виброизмельченного песчаного наполнителя в повышении прочности малоцементных бетонов. Выделившаяся при затворении цемента водой свободная гидроокись кальция в растворе взаимодействует с кварцем с образованием гидросиликатов кальция, кристаллизация которых приводит к увеличению прочности цементного камня.

В заключение авторы приносят свою искреннюю благодарность акад. П. А. Ребиндеру, Д. С. Соминскому, В. Б. Ратинову и Л. А. Фейгину за обсуждение результатов и ценные замечания и Н. И. Глудиной за помощь в работе.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт тонкого измельчения

Поступило
23 VII 1958

Академии строительства и архитектуры СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Соминский, Г. Г. Корниенко, В. В. Комонова, Г. С. Ходаков, Научн. сообщ. ВНИИТИСМ, № 28 (1957). ² В. Ф. Абросенкова, Г. И. Логгинов, П. А. Ребиндер, ДАН, 115, № 3, 509 (1957). ³ П. А. Ребиндер, Н. В. Михайлов, Докл. на совещ. по современным проблемам технологии бетона в промышленности сборного железобетона, 1956. ⁴ Р. В. Dempster, P. D. Ritchie, J. Appl. Chem., 3, № 4, 182 (1953). ⁵ С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, 1, ИЛ, 1948. ⁶ Д. С. Соминский, Г. С. Ходаков, Научн. сообщ. ВНИИТИСМ, № 29 (1957). ⁷ Н. И. Глудина, М. А. Матвеев, Тр. Моск. хим.-технол. инст. им. Д. И. Менделеева, в. 21, 49 (1956). ⁸ М. М. Пирютко, Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 607. ⁹ R. Ilter, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, 1955. ¹⁰ M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, 1939. ¹¹ Г. Бакли, Рост кристаллов, ИЛ, 1954. ¹² А. Д. Лесин, Научн. сообщ. ВНИИТИСМ, № 25 (1957). ¹³ Я. Л. Забежинский, В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг, ДАН, 108, № 6, 1137 (1955). ¹⁴ В. Б. Ратинов, Я. Л. Забежинский, Т. И. Розенберг, ДАН, 109, № 5, 979 (1956). ¹⁵ А. М. Смирнова, Н. Г. Зайцева, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 8, № 1 (1956). ¹⁶ Е. Е. Сегалова, В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, ДАН, 110, № 5, 808 (1956).

П. А. КОЛЕСНИКОВ, Е. И. ПЕТРОЧЕНКО и С. В. ЗОРЭ

ФЕРМЕНТАТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХИНОНА ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

(Представлено академиком А. И. Опариным 31 VII 1958)

Ранее одним из нас было обнаружено, что гликолевая кислота ускоряет превращение *n*-бензохинона в центрифугатах гомогенатов листьев ячменя ⁽¹⁾. Предполагалось, что в этом случае гликолевая кислота восстанавливает *n*-бензохинон с участием оксидазы гликолевой кислоты. Наряду с гликолевой кислотой и ее оксидазой в зеленых растениях широко распространены различные производные фенолов, которые способны окисляться в хиноны. Возможно, что фенолы и хиноны в растениях являются компонентами дыхательных систем ⁽²⁾. Мало выясненным звеном этих систем является процесс восстановления хинона, хотя известно, что в некоторых растениях содержится хинонредуктаза — фермент, способный восстанавливать *n*-бензохинон водородом восстановленного дифосфопиридиннуклеотида ⁽³⁾. В связи с изложенным представляло интерес более детальное изучение механизма восстановления хинонов за счет окисления гликолевой кислоты. Этот вопрос и явился темой настоящей работы.

Опыты проводились в приборе Варбурга. В каждый сосудик вносилось по 4,0 мл раствора или суспензии ферментного препарата и в боковой отстойник сосуда по 0,5 мл (3 мг) раствора *n*-бензохинона и 0,5 мл 0,1 *M* раствора гликолата натрия. Белки осаждались добавлением 0,5 мл 1 *M* уксусной кислоты. Из фильтратов отбиралось по 3—4 мл растворов для определения хинона йодометрическим методом и по 1,0 мл для определения гидрохинона. Для определения гидрохинона мы приспособили колориметрический метод с реактивом Фолина, используемый для определения дубильных веществ, для чего к 1,0 мл испытуемого раствора добавлялось 0,5 мл реактива Фолина и 8,5 мл насыщенного раствора карбоната натрия. Колориметрирование проводилось в фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-54 с красным фильтром № 8 в кюветах шириной 5,05 мм. Для пересчетов была составлена калибровочная кривая с чистым гидрохиноном. Зависимость между интенсивностью окраски и концентрацией гидрохинона в пределах от 20 γ до 100 γ в 10 мл реакционной смеси подчинялась закону Ламберта — Бера. Исследуемые нами ферментативные препараты не содержали веществ, дающих в заданных условиях окраски с реактивом Фолина. Для идентификации гидрохинона была использована хроматография на бумаге. В качестве растворителя применялась смесь бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5). Проявителем служил 0,1 *N* раствор азотно-кислого серебра в 10% аммиаке. Глиоксалева кислота определялась колориметрическим методом ⁽¹⁾, для чего была построена калибровочная кривая с использованием препарата глиоксалева кислоты фирмы Light and Co Ltd. в пределах концентраций от 4 γ до 40 γ в 11 мл реакционной смеси. Колориметрирование проводилось в кюветах шириной 5,05 мм с зеленым фильтром № 5 на ФЭК-Н-54. Для получения ферментных препаратов использовались листья проростков ячменя сорта Винер и листья табака сорта Трапезонд. Часть опытов проводилась с экстрактами из листьев. Экстракты получались путем гомогенизации листьев с фосфатным буфером *M*/15 рН 7,0 в отношении 1 : 10. Гомогенат освобождался от гру-

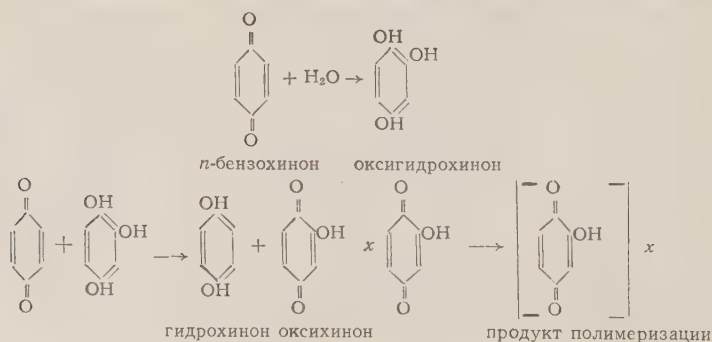
бых частей центрифугированием в течение 5—10 мин. при 5000 об/мин. В специальных опытах использовались суспензии ацетоновых порошков, получаемых из листьев, и белковые препараты, полученные фракционным осаждением сернокислым аммонием.

В результате исследований обнаружено, что водные растворы *n*-бензохинона желтые, а при сильном разбавлении визуальнo бесцветные, при стоянии при комнатной температуре становятся красными. Появление красной окраски ускоряется с увеличением рН. Изменение окраски в кислой и нейтральной среде сопровождается незначительным поглощением кислорода, возрастающим с увеличением рН. С нарастанием красной окраски идет увеличение расходования *n*-бензохинона. Свежеприготовленный раствор *n*-бензохинона не дает реакции на полифенолы с реактивом Фолина и они не обнаруживаются при хроматографии на бумаге. При стоянии раствора при комнатной температуре они появляются и обнаруживается гидрохинон. В первом приближении количество образовавшегося гидрохинона соответствует интенсивности красной окраски раствора *n*-бензохинона и количеству израсходованного *n*-бензохинона, но не согласуется с количеством поглощаемого кислорода. Следовательно, в водном растворе *n*-бензохинон превращается в гидрохинон. Одновременно в таком растворе идут какие-то окислительные процессы, которые не участвуют в превращениях *n*-бензохинона в гидрохинон. Оказалось, что некоторые препараты, получаемые из зеленых листьев растений, ускоряют превращение *n*-бензохинона в гидрохинон, а добавление гликолевой кислоты еще больше увеличивает это ускорение. Полученные данные (средние из двух параллельных опытов) представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что гликолевая кислота ускоряет превращение хинона в экстрактах из листьев ячменя и табака и под влиянием препарата А.

Следует подчеркнуть, что, в отличие от растворов хинона в воде или фосфатном буфере, в опытах с растительными экстрактами в присутствии гликолевой кислоты появление красной окраски значительно снижается, а с препаратом А эта окраска едва заметна. Следовательно, гликолат ингибирует образование окрашенного вещества, которое образуется при спонтанном превращении *n*-бензохинона. Во всех пробах после инкубации, где имело место превращение хинона, хроматографией на бумаге (Ленинградская быстрая) после проявления азотнокислым серебром обнаруживалось два пятна: одно коричневое расплывчатое, сразу за линией старта (такое же пятно дают и исходные пробы — без инкубации) и другое — темное с R_f 0,84. Последнее полностью совпадает с пятном метчика — гидрохинона. Других веществ, проявляемых азотнокислым серебром, не обнаружено. Это говорит о том, что как при спонтанном превращении *n*-бензохинона, так и в пробах с гликолатом *n*-бензохинон превращается в гидрохинон.

Пути превращений *n*-бензохинона экспериментально еще не выяснены. Однако предполагается⁽²⁾, что хинон может превращаться в гидрохинон за счет водорода воды и энергии взаимопревращений полифенолов и хинонов. Одновременно образуются продукты конденсации или полимеризации (см. схему). Образование гидрохинона из *n*-бензохинона в водных рас-



творах, вероятно, и совершается таким путем. Окраска растворов обусловлена, по-видимому, образованием продуктов полимеризации. Ингибирование образования последних при ферментативном восстановлении хинона гликолатом свидетельствует, по нашему мнению, о том, что процесс восстановления хинона в этом случае совершается непосредственно за счет водорода гликолата и энергии окисления гликолата, минуя стадию образования оксигидрохинона. Такое участие гликолата в восстановлении хинона подтверждается фактом образования глиоксалевой кислоты наряду с гидрохиноном (см. табл. 1).

Таблица 1

Восстановление *n*-бензохинона различными препаратами из листьев растений

Компоненты опытов	Длительность инкубации, мин.	Поглощено O_2 , μ л	Израсходовалось хинона, мг	Образовалось гидрохинона, мг
Ячмень (экстракт, pH 8,3)				
+ гликолат 4,9 мг	60	157	0,00	0,00
+ хинон 2,72 мг	60	20	1,46	1,00
+ гликолат + хинон	60	40	2,72	3,00
Табак (экстракт, pH 7,17)				
+ хинон 2,8 мг	60	11,5	0,20	—
+ гликолат 4,9 мг	60	62,1	0,00	—
+ хинон + гликолат	60	13,7	1,34	—
Экстракт кипячен. + хинон + гликолат	60	8,8	0,11	—
Препарат А*				глиоксалевой кислоты, мг
+ хинон 2,5 мг	30	16,4	0,48	0
+ гликолат 4,9 мг	30	237,5	0,00	1,14
+ хинон + гликолат	30	124,1	2,39	4,86
Препарат Б**				
+ хинон 2,5 мг	60	39,3	1,05	—
+ гликолат	60	9,4	—	—
+ хинон + гликолат	60	37,4	1,00	—
Фосфатный буфер pH 7,17				
+ хинон 2,8 мг	60	8,5	0,31	—

* Препарат А готовился по методу получения оксидазы гликолевой кислоты. 100 г листьев гомогенизировались с М/15 фосфатным буфером pH 8,3, гомогенат центрифугировался, подкислялся 10% уксусной кислотой до pH 5,4 и вновь центрифугировался. Осадок отбрасывался. К жидкости (570 мл) добавлялся до 0,2 насыщения сернокислый аммоний (80 г). Выпавший осадок центрифугировался и отбрасывался. К жидкости добавлялся до насыщения 0,3 сернокислый аммоний (еще 40 г). Выпавший осадок собирался центрифугированием, растворялся в 15 мл 0,02 М калий-фосфатного буфера pH 7,0 и диализовался для удаления сернокислого аммония против такого же буфера с применением электромагнитной мешалки. Получалось 18 мл раствора фермента. 8,5 мл этого раствора разбавлялось 0,02 М калий-фосфатным буфером pH 7,0 до 25 мл. Из этого раствора фермента бралось по 3,5 мл в каждый сосудик Варбурга для опыта.

** Препарат Б представлял собой ацетоновый порошок листьев, полученный обычным способом. 4 г этого порошка суспендировались в 160 мл 0,012 М фосфатного буфера pH 7,0. В сосудик Варбурга бралось по 4,0 мл суспензии.

Из табл. 1 видно, что гликолат ускоряет превращение хинона только теми препаратами, которые содержат оксидазу гликолевой кислоты, и тем быстрее, чем активнее эта оксидаза. Подобные явления мы наблюдали и во многих других случаях. Препарат же редуктазы глиоксалевой кислоты, полученный из листьев табака по известному методу ⁽⁴⁾ и не содержащий оксидазы гликолевой кислоты, не восстанавливал хинон гликолатом. Он не был активным и в случае добавления к нему рибофлавина и дифосфопи-

ридиннуклеотида. Так как не удается отделить ферментативную способность различных растительных препаратов восстанавливать хинон гликолатом от ферментативной способности этих же препаратов окислять гликолевую кислоту, можно считать, что эти превращения осуществляются одним и тем же ферментом.

Из табл. 1 так же видно, что хинон снижает поглощение кислорода в опытах с гликолатом. По-видимому, при наличии хинона в среде оксидазы гликолевой кислоты переносит водород с гликолата предпочтительнее на хинон, чем на молекулярный кислород.

Из изложенного следует, что в растениях, содержащих оксидазу гликолевой кислоты, гликолевую кислоту и полифенолы, способные окисляться в хиноны, может существовать определенная взаимозависимость между этими компонентами.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
29 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

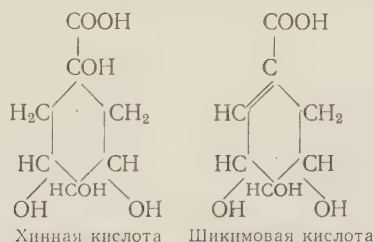
¹ П. А. Колесников, Изв. АН СССР, сер. биол., № 4, 88 (1950). ² Д. М. Миллин, Биологическое окисление, Изд. АН СССР, 1956, стр. 317. ³ W. D. Wosila, A. Nason, J. Biol. Chem., **204**, 255, 271 (1954). ⁴ J. Zelitch, S. Oschoa, J. Biol. Chem., **201**, № 2, 707 (1953).

С. М. МАНСКАЯ и Л. А. КОДИНА

ХИННАЯ И ШИКИМОВАЯ КИСЛОТЫ В РАСТЕНИЯХ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 10 VII 1958)

Шикимовая кислота была выделена Эйкманом ⁽¹⁾ в 1886 г. из плодов японского аниса (Шикими-Ноки) *Illicium religiosum*. Позднее она была обнаружена в листьях *Ginkgo biloba* ⁽²⁾. Шикимовая кислота (3,4,5-триоксикиклогексен-1-карбоновая кислота) близка по строению хинной кислоте (1,3,4,5-тетраоксикиклогексан-1-карбоновая кислота), химические свойства которой и участие в обмене веществ у растений неоднократно изучались.



Работами В. С. Буткевича ⁽³⁾, А. Р. Кизеля ^(4, 5), А. Л. Курсанова ⁽⁶⁾ было показано, что хинная кислота находится в генетической связи с глюкозой и в обмене веществ является промежуточным звеном между углеводами и ароматическими соединениями. Кизель выделил хинную кислоту из молодых побегов ели в количестве 10% от воздушносухого веса материала и проследил изменение содержания хинной кислоты в процессе роста растений.

В последнее время благодаря работам Дэвиса и его школы привлечено внимание к шикимовой кислоте, как предшественнику ароматических соединений в живой клетке. Эти исследователи проследили синтез шикимовой кислоты различными штаммами бактерий *Escherichia coli*. Шикимовая кислота была изолирована из бактериальной культуры, росшей на глюкозе с C^{14} . Этими и последующими работами ⁽⁹⁾ было показано, что шикимовая кислота может рассматриваться как предшественник тирозина, фенилаланина, триптофана, *п*-аминобензойной кислоты у *Escherichia coli* и других видов бактерий.

Особый интерес представляют работы, посвященные превращению шикимовой кислоты в ароматические единицы лигнина. На основе многочисленных экспериментальных данных сложилось современное представление о лигнине, как о полимере нескольких соединений с фенилпропановым скелетом. Путь превращения простых ароматических единиц в высокомолекулярное вещество — лигнин — делается все более ясным и в живом растении представляется как ферментативный окислительный процесс ⁽¹⁰⁾. Но биосинтез ароматических предшественников лигнина в живой клетке до сих пор был мало изучен. Весьма своевременными и убедительными ока-

зались работы Брауна и Нейша (¹¹, ¹²), введивших шикимовую кислоту с C^{14} в проростки пшеницы и ветки клена и обнаруживших в лигниновой фракции этих растений радиоактивные ванилин и сиреневый альдегид. Эбергардт и Шуберт (¹³) вводили в растение сахарного тростника меченную по углероду шикимовую кислоту. После окислительного расщепления образовавшегося в растении лигнина был выделен радиоактивный ванилин с тем же распределением активности углеродных атомов, как в исходной шикимовой кислоте. Норд и Шуберт (¹⁴) обнаружили шикимовую кислоту как продукт метаболизма в культуральной среде разрушающих древесину грибов *Lentinus lepideus*, выращенных на глюкозе или этиловом спирте как единственном источнике углерода. Приведенные сведения показывают значение хинной и шикимовой кислот в образовании ароматических соединений в растительной клетке. Изучение хинной и шикимовой кислот в растениях было сильно затруднено отсутствием точных химических методов определения.



Рис. 4. Хроматограмма спиртового экстракта из молодых побегов сосны. Растворитель: изоамиловый спирт — муравьиная кислота — вода; проявитель: бромкрезол зеленый, I — спиртовой экстракт сосны, II — метки: а — хинная кислота, б — шикимовая кислота

И лишь совсем недавно японские авторы, изучавшие распространение шикимовой кислоты в растениях, выделили ее из хвои сосны (*Pinus Thunbergii* Parlatores) путем экстракции метанолом и последующей очистки на ионообменных смолах (¹⁵).

В дальнейшем эти авторы разработали химический метод количественного определения шикимовой кислоты в растениях, используя для этой цели реакцию окисления шикимовой кислоты перйодатом натрия с последующим окрашиванием образовавшегося диальдегида анилином (¹⁶). Авторы обнаружили шикимовую кислоту в 82 из 164 исследованных видов и показали, что эта кислота широко распространена в растениях (¹⁷).

Настоящее исследование было предпринято с целью изучения распределения хинной и шикимовой кислот в молодых побегах и шишках сосны (*Pinus silvestris* L.) в процессе их развития и одревеснения. Образцы были собраны в мае — июле 1957 г. Сборы производились во второй половине дня. Собранный материал взвешивался, измельчался и фиксировался 96% этанолом. Для извлечения органических кислот проводили 2-кратную горячую экстракцию этанолом в течение 2 час. каждый раз. Спиртовой раствор упаривался в вакууме при 35—40° до небольшого объема и вливался в избыточное количество дистиллированной воды. Выпавший при этом осадок отфильтровывался, фильтрат упаривался в вакууме до определенного объема и количественно наносился на бумагу для хроматографии (применялась бумага № 2 Ленинградской фабрики им. Володарского). Для хроматографического разделения органических кислот использовали растворитель: изоамиловый спирт — муравьиная кислота — вода (100 : 23 : 77). Проявителем служил 0,04% раствор бромкрезола зеленого в 96% этаноле. При этих условиях для хинной кислоты $R_f = 0,1$; для шикимовой кислоты $R_f = 0,24$. Расположение шикимовой и хинной кислот на непроявленных хроматограммах определялось по сравнению с проявленными хроматограммами. Соответствующие участки бумаги вырезались и экстрагировались дистиллированной водой. В экстракте определялись хинную и шикимовую кислоты количественно. Шикимовая кислота опре-

лялась по методу Иосида и Хасегава (¹⁶). Для определения хинной кислоты мы применили тот же метод, изменив условия реакции (рН смеси, температуру и время прогрева, концентрацию этиленгликоля).

В присутствии хинной или шикимовой кислоты образовывалась красная краска, интенсивность которой (в зависимости от количества кислоты) измерялась на спектрофотометре СФ-4 при длине волны 510 мμ. Границы определений количества кислот от 30 до 150 μг. В качестве метчиков для хроматографии на бумаге, а также для оставления калибровочной кривой нами были выделены из хвои сосны чистые препараты хинной и шикимовой кислот. Первая получена по методу Кизеля (⁴), вторая после предварительной очистки спиртового экстракта отделялась при помощи хроматографии на бумаге и таким образом накапливалась.

Выделенная нами хинная кислота идентифицирована по т. пл. 162°; проба с чистой хинной кислотой не давала депрессии. Шикимовая кислота идентифицирована по т. пл. 184°, цветным реакциям и местоположению на хроматограмме, спектру поглощения в у.-ф. свете.

На рис. 1 приведена хроматограмма хинной и шикимовой кислот в экстрактах из молодых побегов сосны.

Таблица 1

Содержание хинной и шикимовой кислот в молодых побегах сосны в миллиграммах на грамм сырого веса (срок сбора 26 V 1957 г.)

Длина побегов, см	№ пробы	Часть побега	Хинная кисл.	Шикимовая кисл.
7—12	1	Верхняя	5,34	11,21
	2	Нижняя	5,89	12,81
15—21	3	Верхняя	12,46	13,1
	4	Нижняя (слабое одревесн.)	7,22	12,46

Таблица 2

Содержание хинной и шикимовой кислот в отдельных органах и тканях сосны в миллиграммах на грамм сырого веса (срок сбора 14 VII 1957 г., длина побегов 20—25 см)

№ пробы	Орган или ткань	Хинная кисл.	Шикимовая кисл.
1	Закладающиеся почки будущего года	2,70	4,28
2	Хвоя молодых побегов	9,66	16,9
3	Кора молодых побегов	4,17	7,83
4	Камбий и формирующаяся древесина молодых побегов	1,3	1,28

Приведенные в табл. 1 данные показывают значительное содержание хинной и шикимовой кислот в молодых побегах сосны (хинной до 5,23% от сухого веса, шикимовой до 5,5% от сухого веса). Необходимо отметить снижение количества хинной кислоты в нижней древеснеющей части побегов (проба № 4 табл. 1). В литературе имеются указания на взаимные превращения хинной и шикимовой кислот (¹⁸).

В табл. 2 приведены цифры определений хинной и шикимовой кислот раздельно в коре, хвое, формирующейся древесине и камбии молодых побегов сосны, а также в закладывающихся почках будущего года. Самое большое содержание кислот оказалось в хвое, самое малое в камбии и формирующейся древесине; в последнем случае можно предположить превращение гидроароматических кислот в ароматические предшественники лигнина. Обращает на себя внимание большое количество кислот, особенно шикимовой в зеленых шишках сосны, сначала нарастающее (проба № 2), затем падающее (проба № 3) к началу июля, когда шишки начинают одревесневать.

Можно себе представить, что хинная и шикимовая кислоты используются в растительных клетках не только для синтеза ароматических пред-

Таблица 3

Содержание хинной и шикимовой кислот в зеленых шишках сосны в миллиграммах на 1 грамм сырого веса.

Срок сбора	№ пробы	Хинная кисл.	Шикимовая кисл.
26 V 1957 г.	1	7,60	18,80
10 VI 1957 г.	2	7,09	22,88
1 VII 1957 г.	3	4,63	18,84

Эта работа продолжается нами в связи с вопросами онтогении и филогении лигнина.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
7 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. F. Eijkman, Rec. Trav. Pays-Bas, **5**, 299 (1886). ² T. Yamashita, Pharm. Soc. Japan, **50**, 113 (1930). ³ В. С. Буткевич, Biochem. Zs., **145**, 442 (1924). ⁴ А. Р. Кизель, Журн. эксп. биол. и мед., **10**, 27, 607 (1928). ⁵ А. Р. Кизель, Planta, **12**, 131 (1930). ⁶ А. Л. Курсанов, Синтез и превращения дубильных веществ в чайном растении, Баховское чтение VII, Изд. АН СССР, 1952. ⁷ B. Davis, Bull. Soc. Chim. Biol., **36**, 8, 947 (1954). ⁸ P. R. Srinivasan, H. T. Shigeura, M. Sprecher, D. B. Sprinson, B. D. Davis, J. Biol. Chem., **220**, 477 (1956). ⁹ H. Ianiv, C. Gilvary, J. Biol. Chem., **213**, 2, 787 (1955). ¹⁰ С. М. Манская, Усп. совр. биол., **44**, в. I, 19 (1957). ¹¹ S. A. Brown, A. C. Neish, Nature, **175**, 688 (1955). ¹² S. A. Brown, A. C. Neish, Canad. J. Biochem. and Physiol., **33**, 6, 948 (1955). ¹³ Ch. Eberhardt, W. Schubert, J. Am. Chem. Soc., **78**, 12, 2835 (1956). ¹⁴ F. F. Nord, W. J. Schubert, Tappi, **40**, 285 (1957). ¹⁵ S. Hattori, S. Joshida, M. Hasegawa, Physiol. Plant., **7**, 2, 283 (1954). ¹⁶ S. Joshida, M. Hasegawa, Arch. Biochem. and Biophys., **70**, 2, 377 (1957). ¹⁷ М. Хасагава, Т. Накагава, С. Есида, Нихон рингаккайси, **39**, 5, 159 (1957). ¹⁸ J. G. Carr, A. Pollard, G. C. Whitting, A. H. Williams, Biochem. J., **66**, 2, 283 (1957). ¹⁹ E. W. Underhill, J. E. Watkin, A. C. Neish, Canad. J. Biochem. and Physiol., **35**, 3, 219 (1957).

Член-корреспондент АН СССР М. Ф. МИРЧИНК и Р. О. ХАЧАТРЯН

ПАЛЕОГЕОГРАФИЯ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ В КОНЦЕ ТУРНЕЙСКОГО ВЕКА

Среди широкого круга исследователей (^{1,2,4,6,8}), изучавших нижнекаменноугольные отложения Русской платформы, укоренилось мнение, согласно которому после времени отложения карбонатных пород чернышинского подъяруса турне наступил региональный континентальный перерыв в осадконакоплении. Этот перерыв, приведший к осушению огромной территории платформы, охватывал интервал времени, в течение которого шло накопление отложений трех зон: C_1^{v-a} , C_1^{v-b} и C_1^{v-c} донецкого карбона. Как известно, первая из указанных зон, именно C_1^{v-a} , параллелизуется с косвинским известняком (и его возрастными аналогами) западного склона Урала, содержащим фауну слоев с *Productus sublaevis* Kon., т. е. с подзоной S_2 Англо-Бельгийского бассейна.

Изучение строения и условий накопления нефтесодержащих терригенных отложений нижнего карбона в Волго-Уральской области позволило установить, что впервые выделенные В. М. Познером (³) в Камско-Кинельской впадине под наименованием малиновской толщи аналоги слоев с *Productus sublaevis* имеют широкое распространение почти на всей территории указанной области. При этом наиболее широко развиты по площади отложения нижней части этой толщи, а именно нижнемалиновские слои, объем которых и рассматриваются в настоящем сообщении аналоги слоев *Productus sublaevis*. Верхняя граница нижнемалиновских слоев проводится под песчаниками IV нефтеносного пласта разрезов Муханова и Малиновки. Эти слои, представленные в основном аргиллитами и глинами, за редким исключением подстилаются известняками самых верхних, раковских слоев кизеловского горизонта. Выявленные стратиграфические соотношения, в совокупности с данными литологического состава карбонатных и вышележащих терригенных пород, связанных быстрым, но постепенным переходом, а также анализа мощностей этих образований, свидетельствуют о том, что в конце раковского и начале нижнемалиновского времени не было континентального перерыва в осадконакоплении и размыва ранее отложившихся пород. Не существовал этот перерыв и на территории, расположенной непосредственно к западу и северу от Волго-Уральской области. Отсутствие нижнемалиновских слоев на Токмовском и большей части Котельнического свода и, возможно, на южном борту Подмосковной впадины следует объяснять последующей их денудацией, связанной с перерывами и размывами, проявлявшимися в предверхнемалиновское, предсталиногорское, а на сводах — и в сталиногорское и тульское время. Отсюда следует, что в нижнемалиновское время существовало море, простиравшееся от южного крыла Подмосковной впадины вплоть до Урала и сообщавшееся, по-видимому, через Прикаспийскую впадину и Саратовско-Сталинградское Полюжье с Донецким бассейном. Поэтому необходимо сделать вывод о том, что на Русской платформе в едином морском бассейне отлагались не только породы чернышинского подъяруса, и в том числе его кизеловского горизонта, как справедливо считают Д. М. Раузер-Черноусова (⁵) и М. С. Шве-

цов⁽⁸⁾, но и отложения последнего, наиболее молодого члена турнейского цикла осадконакопления — нижнемалиновских слоев.

В пользу расширения границ нижнемалиновского бассейна на запад, в пределы Токмовского свода, или Центральной полосы М. С. Швецова, говорят в первую очередь данные о вещественном составе, комплексе фауны и флоры, слоистости и других текстурных особенностях пород нижнемалиновских слоев, а также — о характере изменения их мощностей. Действительно, на территории Камско-Кинельской впадины, непосредственно примыкающей с востока к Токмовскому своду, в нижнемалиновских слоях,

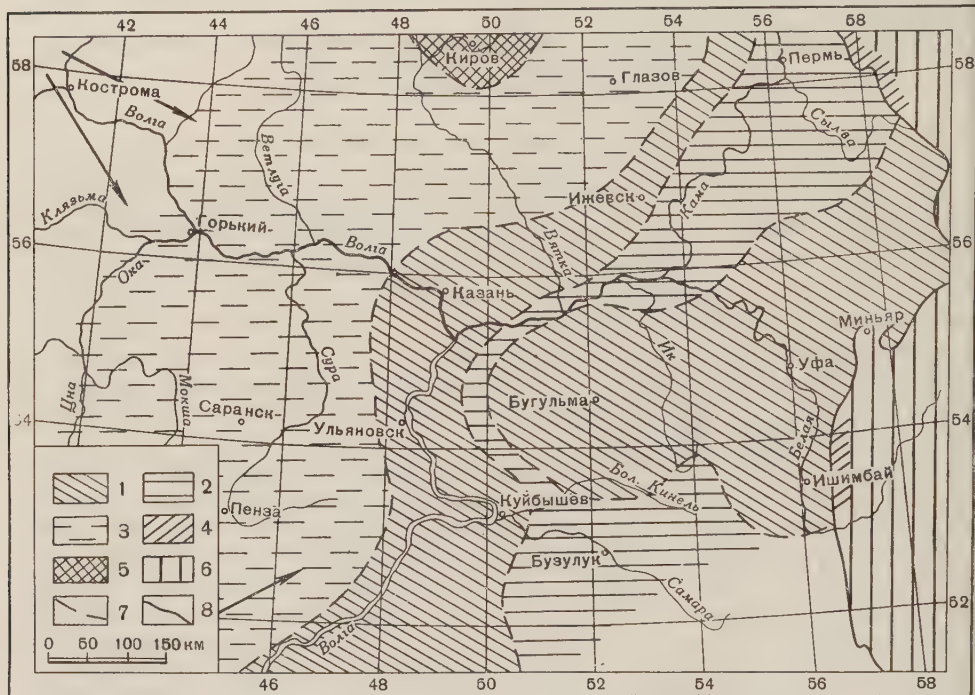


Рис. 1. Палеогеографическая карта восточной части Русской платформы нижнемалиновского времени. 1 — морские аргиллитово-глинистые отложения, мощностью 2—10 м; 2 — морские аргиллитовые отложения с прослоями карбонатов, мощностью до 180 м; 3 — область, где глинисто-аргиллитовые отложения нижнемалиновских слоев размыты; 4 — морские карбонатные отложения козьвинского и киндерлинского известняка Западного склона Урала; 5 — область суши; 6 — область складчатого Урала; 7 — литофациальные границы; 8 — западная граница Урала

представленных тонкослоистыми аргиллитами, в основном монтмориллоново-гидрослюдистого состава, отмечается отсутствие прослоев углей, признаков автохтонии флоры, присутствие тонкоизмельченного растительного детрита, в общем плохая сохранность спор, а также хорошая окатанность и отсортированность минеральных компонентов песчано-алевролитовых прослоев. Все это указывает на длительность транспортировки материала в водной среде, на относительную удаленность места накопления осадков от береговой линии и на сравнительно спокойную гидродинамическую обстановку.

Этот вывод подтверждается также присутствием нижнемалиновских слоев, мощностью 1—3 м, в районах, находящихся к западу от Камско-Кинельской впадины, а именно в разрезах скважин Урмарской, Улеминской, Тат-Азелинской, Ульяновской, Барлинской и других площадей, расположенных на восточном погружении Токмовского свода, в пределах правобережья р. Волги.

С нижнемалиновского времени Русская платформа в целом начала испытывать крупный подъем, в который особенно интенсивно были вовлечены

крайние северо-западные и северные его районы, где располагались источники сноса, поставлявшие в обильном количестве терригенный материал. Этот общий подъем территории платформы вызвал сокращение размеров верхнекизеловского морского бассейна и ознаменовал собой наступление регрессивной фазы турнейского цикла осадконакопления.

На общем фоне вышеуказанного крупного подъема Русской платформы имели место более мелкого порядка дифференцированные волнообразно-колебательные движения, которые и предопределили специфические особенности осадконакопления нижнемалиновских слоев в различных частях единого бассейна.

В пределах Камско-Кинельской впадины, морфологически выраженной в раковское время, дно бассейна подвергалось интенсивному погружению, по всей вероятности, не полностью компенсировавшемуся накоплением нижнемалиновских слоев, мощность которых достигает 180 м. При этих условиях была создана обстановка большей глубоководности, что и благоприятствовало широкому расселению представителей различных групп донной фауны. Однако это погружение неоднократно сменялось периодами относительного подъема дна бассейна, сопровождавшегося его обмелением, некоторыми опреснением и изменением солевого режима, что отчетливо фиксируется составом ископаемой фауны, среди которой в отдельных прослоях явно преобладают эвригаллинные формы.

Вне этой впадины, на смежных с ней Токмовском и Татарском сводах и западной части Средневожского свода, господствовавшими движениями дна бассейна были восходящие. В пределах указанных сводов в течение второй половины нижнемалиновского времени процесс седиментации поддерживался на границе медленного осадконакопления и преобладающего над ним размыва; в этих условиях в разрезах сохранились небольшой мощности (2—10 м) аргиллиты нижнемалиновских слоев.

Сравнительный анализ литологического состава пород, характера их слоистости и текстурных особенностей в сочетании с вертикальным распределением фауны и флоры нижнемалиновских слоев, с одной стороны, и верхнемалиновских слоев и сталиногорского горизонта, с другой, свидетельствует о дальнейшем сокращении морского бассейна и все более усилившемся развитии регрессивных условий осадконакопления в ранневизейское, точнее в верхнемалиновское и сталиногорское время. Однако общая регрессия осложнилась, по крайней мере, двумя моментами кратковременной, имевшей частный характер (более мелкого порядка) трансгрессией бассейна. Этим моментам соответственно отвечают начальные стадии верхнемалиновского и сталиногорского циклов седиментации.

В связи с продолжавшейся регрессией бассейна с верхнемалиновского времени намечается тенденция к выводу из-под уровня моря значительных территорий, расположенных к западу и северу от Волго-Уральской области. В общих чертах эта территория, охватившая площади Токмовского и Котельнического сводов и примыкающих к ним с запада и севера областей, в верхнемалиновское и сталиногорское время превратилась в сушу, в пределах которой не только не накапливались ниже-визейские осадки, но и разрушались отложения нижнемалиновских слоев и более древних горизонтов турнейского яруса. Таким образом, в верхнемалиновское и сталиногорское время с отступлением береговой линии на восток и юг отмечается подъем и приближение суши к бассейну, покрывавшему своими водами территорию Волго-Уральской области, а также районов, расположенных восточнее и южнее этой области. Изменение очертаний береговой линии совершалось одновременно с прогрессирующим обмелением и опреснением верхнемалиновского, а в дальнейшем и сталиногорского бассейна. С возникшей палеогеографической обстановкой следует связывать худшую окатанность и отсортированность кварцевых зерен, наличие каолинового материала в составе глин, резкое обеднение комплекса морской фауны, присутствие признаков автохтонии растительности, прослоев

угля и большого количества хорошо сохранившихся элементов древовидной флоры, сносившейся с близко находившейся на западе и севере суши, в отложениях верхнемалиновских слоев и сталиногорского горизонта. Эта же обстановка вызвала образование отмелей и ряда небольших островов, располагавшихся главным образом вдоль береговой линии, в большем или меньшем удалении от нее.

Из всего сказанного вытекает, что дотульские терригенные породы нижнего карбона должны рассматриваться как образования, отложившиеся в общерегрессивных условиях осадконакопления.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
5 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Бириня, Тр. Моск. фил. ВНИГРИ, в. 2 (1951). ² Н. И. Марковский, ДАН, **104**, № 4, 601 (1955). ³ В. М. Познер, ДАН, **104**, № 6, 892 (1955). ⁴ Р. М. Пистрак, Тр. ИГН АН СССР, в. 3, сер. геол., № 39 (1950). ⁵ Д. М. Раузер-Черноусова, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 87 (1950). ⁶ С. В. Семихатова, В. А. Сытова, Тр. Всесоюз. научно-иссл. инст. природных газов (1953). ⁷ М. С. Швецов, Тр. Моск. геол.-разв. инст., **12** (1938). ⁸ М. С. Швецов, Тр. Всесоюз. научно-иссл. геол.-разв. нефт. инст. (1954).

Х. С. МАМЕДОВ и академик Н. В. БЕЛОВ

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ГИЛЛЕБРАНДИТА

Для значительного числа кальциевых силикатов и гидросиликатов продуктом их термической обработки при 700—800° являются волокна β -волластонита CaSiO_3 , которые ориентированы параллельно оси $b = 2,3,65 \text{ \AA}$ последнего, и эта ось обычно обща волластониту и первоначальному силикату.

Из ряда наших работ (¹⁻³), однако, следует, что при гидротермальном (природном, лабораторном) синтезе Са-(гидро)силикатов основными строительными блоками являются не волластонитовые кремнекислородные цепочки $3[\text{SiO}_3]_{\infty} = [\text{Si}_3\text{O}_9]_{\infty}^{6-}$, но несколько более сложные, возникающие при сдвоении волластонитовых цепочек, с формулой $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_{\infty}^{10-}$. По имени простейшего минерала, где они установлены впервые (¹), эти цепочки известны как ксонотлитовые. В минералах Са-(гидро)силикатов они фигурируют либо в неизменном виде (ксонотлит, фошагит (²), лохэйнортовский тоберморит (³)), либо конденсируются в сетки (окенит, тоберморит (^{2,4})), где первоначальные ксонотлитовые нити сохраняют свою ориентацию и при термической обработке превращаются в ориентированные волокна с «одинарными» волластонитовыми цепочками (⁵).

При низкотемпературных гидротермальных синтезах (котельная накипь) весьма характерным и частым продуктом (ср. схему Бернала для Са-гидросиликатов, например в (⁶)) является гиллебрандит. Особенно легко он выпадает в условиях избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$, более того, дает с последним ориентированные срастания.

Гиллебрандит — игольчатый и одновременно слоистый минерал (с совершенной спайностью вдоль оси иголок), но резко отличается от окенита и тоберморита, в частности, тем, что не дает при термической обработке ориентированного волластонита (⁵), а между тем из трех параметров ячейки гиллебрандита (⁵) два точно совпадают с соответственными параметрами ксонотлита:

Ксонотлит

$$a = 16,6, \quad b = 7,26, \quad c = 7,0 \text{ \AA}$$

$$Z = 2\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2 = 12 \{ \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{6}\text{H}_2\text{O} \}$$

Гиллебрандит

$$a = 16,6, \quad b = 7,26, \quad c = 11,85 \text{ \AA}$$

$$Z = 12 \{ 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \}$$

Парадокс — несомненное участие в гиллебрандите ксонотлита и неволластонитового продукта термического распада — разъясняется весьма просто, если произвести два вычитания: химического состава ксонотлита из состава гиллебрандита и двух несходных параметров c .

При первом вычитании (опуская $\frac{1}{6}\text{H}_2\text{O}$) мы имеем в остатке $12\text{Ca}(\text{OH})_2$, при втором $\Delta c = 4,85 \text{ \AA}$, и как раз $4,89 \text{ \AA}$ является параметром c в гексагональной слоистой структуре портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Горизонтальный параметр ячейки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ составляет $3,58 \text{ \AA}$, т. е. равен половине параметра b в ксонотлите. Приведенные параметры относятся

к минимальной (с одной «молекулой») ячейке портландита. Если построить ромбическую ячейку с $12\text{Ca}(\text{OH})_2$, т. е. $2b \times 3b\sqrt{3} \times c$, то мы получим $7,2 \times 18,6 \times 4,89 \text{ \AA}^3$. Параметр c получился бóльшим, чем в ксонотлите ($16,6 \text{ \AA}$), но в портландите все Са-катионы в одной плоскости, тогда как в ксонотлите (рис. 1) Са-катионы располагаются в трех плоскостях, нормальных к c .

Таким образом, ячейка гиллебрандита составлена чередующимися слоями ксонотлита и портландита. Это не следует понимать буквально. Как видно из рис. 1, для гиллебрандита по сравнению с ксонотлитом характер-

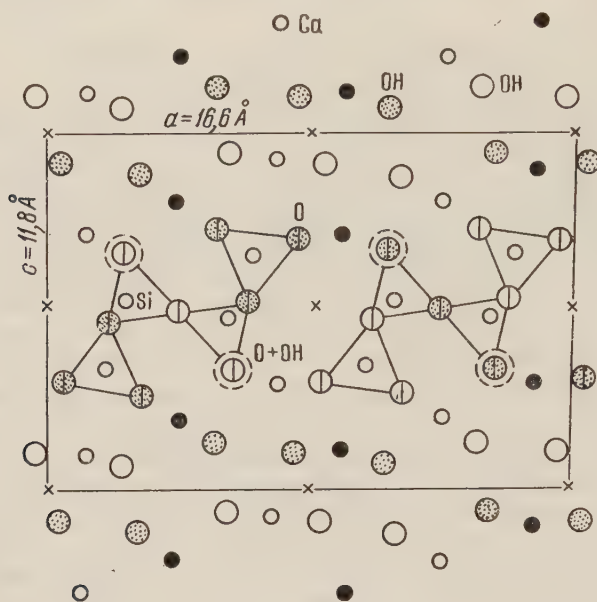
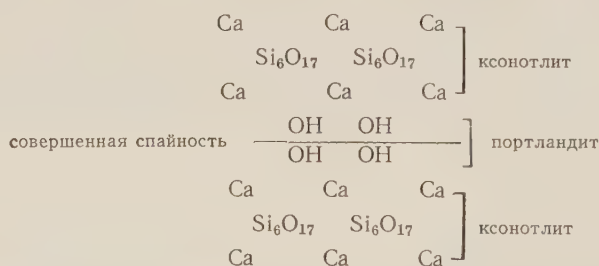


Рис. 1. Кристаллическая структура гиллебрандита

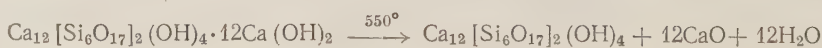
но то, что центральный слой с двумя цепочками $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$ имеет по «собственному» слою Са-катионов как сверху, так и снизу, тогда как в ксонотлите слой из катионов Са всегда принадлежит двум центральным слоям с $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$ цепочками. В дополнение к рис. 1 приводим схему гиллебрандита:



По середине слоя портландита, вошедшего в гиллебрандит, проходит плоскость совершенной спайности (001).

Структура хорошо объясняет закономерные срастания гиллебрандита с портландитом по указанной плоскости, а также прорастания, если после не одного, а нескольких промежуточных слоев $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снова восстановится рост гиллебрандита.

Подобно тому как обычно $\text{Ca}(\text{OH})_2$ начинает диссоциировать при 550° , так при той же температуре начинается распад и гиллебрандита по уравнению:



с тем, чтобы при более высокой температуре превратиться не в ориентированные волокна волластонита, но в неориентированный Са-ортосиликат:



Институт химии
Академии наук АзербССР

Поступило
1 VIII 1958

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, **104**, № 4 (1955). ² Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, **121**, № 5 (1958). ³ Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, **123**, № 1 (1958). ⁴ Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, **121**, № 4 (1958). ⁵ L. Heller, H. F. W. Taylor, Crystallographic Data for the Calcium Silicates, London, 1956. ⁶ Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, Зап. Всесоюзн. минерал. общ., ч. 85, № 1 (1956).

П. В. ЗАРИЦКИЙ

БАРИТОВЫЕ КОНКРЕЦИИ В КИЕВСКОМ МЕРГЕЛЕ ДОНБАССА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 10 VII 1958)

В отечественной и зарубежной литературе имеются многочисленные указания на находки конкреций тяжелого шпата в отложениях различного возраста (в том числе и в современных морских осадках) (1, 4-9, 12, 13, 15-17). Однако в киевском мергеле Днепро-Донецкой впадины и Донбасса, насколько нам известно, баритовые конкреции не были описаны и не упоминались. Из конкреционных образований отмечались лишь фосфоритовые желваки, развитые в самой верхней части толщи киевского мергеля (10, 14).

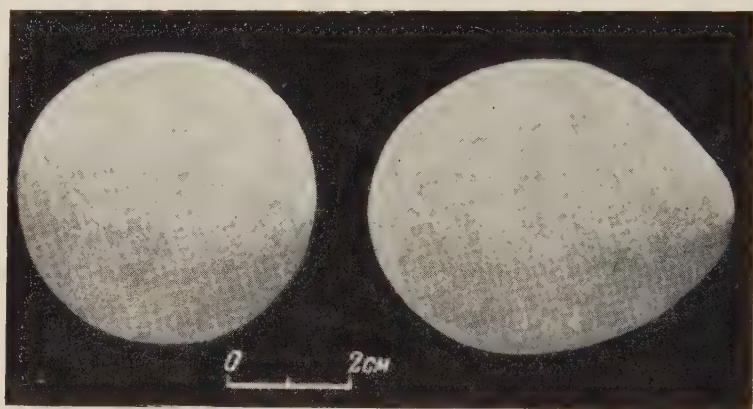


Рис. 1. Внешний вид баритовых конкреций

На нахождение конкреций неуставленного состава в осыпи киевского мергеля в балке Суходол наше внимание обратили П. И. Луцкий и М. Я. Бланк (трест «Луганскуглеология»).

Летом 1957 г. автор посетил указанный район и собрал большое число конкреций не только в балке Суходол, но и в балках Кладовой и Кузмичевой (причем в последних конкреции были обнаружены в коренном залегании), прорезающих правый крутой склон долины р. Сев. Донец в районе с. Поповка, в 40—45 км к юго-востоку от г. Луганска. В толще однородного мергеля видимой мощностью 25—27 м конкреционные образования заключены в двух горизонтах. Основная масса их сосредоточена в нижнем горизонте — узкой зоне мергеля мощностью 2,5—3 м примерно в 20—23 м от его кровли. Более беден конкрециями (к тому же небольшого размера) другой, также ограниченный интервал разреза (1,5—2 м), располагающийся в 12—13 м от кровли. В других частях разреза конкреции, как правило, отсутствуют. Характерно, что и в осыпи конкреции найдены только там, где обнажаются указанные горизонты. По форме конкреции шаровидные или эллипсоидальные, обычно несколько сплюснутые по вертикальной оси (рис. 1 и 2). Реже встречаются удлиненные пальцевидные и лепешковидные формы и сростки двух соседних эллипсоидальных конкреций. Поверхность конкреций — ровная, гладкая. Переход ко вмещающей породе резкий; они легко выбиваются из породы. Размеры колеблются в пределах от 2—

3 до 15—20 см. Располагаются конкреции длинными измерениями горизонтально.

В изломе конкреции отличаются от светлой зеленовато-голубоватой мелоподобной вмещающей породы более темным цветом, большей плотностью и твердостью. Характерным для большинства конкреций является наличие радиальных выклинивающихся к периферии трещин сокращения. Реже встречаются трещины других направлений (рис. 3). В тонких частях трещины сокращения нацело заполнены бесцветным водянистопрозрачным зернистым баритом. В местах расширения трещины зияют, стенки их покрыты мелкими призматическими и таблитчатыми кристалликами барита. Аналогичная картина наблюдается и при наличии в конкрециях небольших по объему центральных полостей (см. рис. 2).

При микроскопическом изучении в тонких шлифах устанавливается радиально-лучистое сферолитовое строение основной массы конкреции. В поляризованном свете волокнистые кристаллы отличаются низким дву-преломлением, прямым угасанием и проявляют положительный характер главной зоны. Изучение в иммерсионных жидкостях обнаруживает типичные для барита оптические свойства конкрецееобразующего минерала.

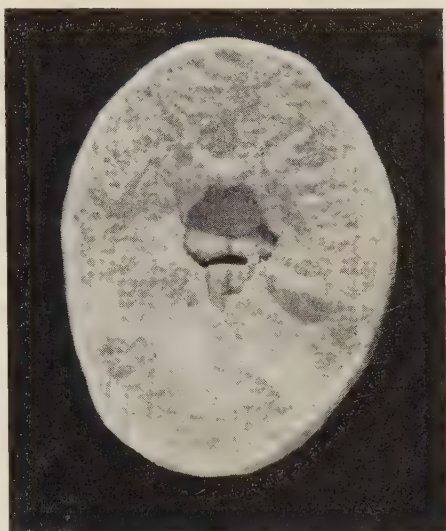


Рис. 2. Центральные полости в конкрециях, стенки которых покрыты вторичным баритом

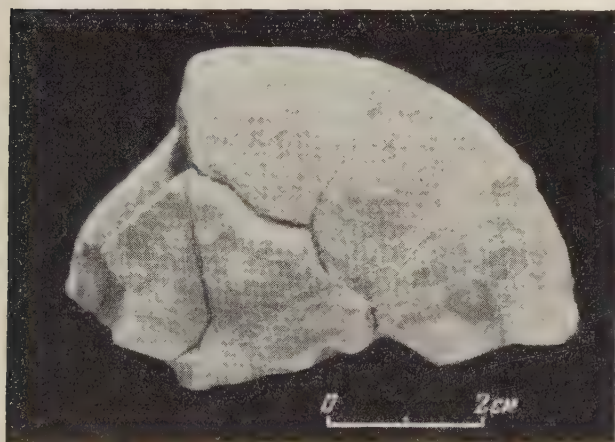


Рис. 3. Трещины сокращения в теле конкреций, заполненные вторичным баритом

лы губок, радиолярии. При этом не наблюдается каких-либо следов метасоматического замещения карбоната кальция баритом. Часто встречаются зерна и агрегаты зерен сульфидов железа, фоссилизирующих органические остатки или вне всякой приуроченности к последним.

Объемный вес конкреций равен в среднем 3,62, что с учетом наличия отмеченных выше легких примесей близко к удельному весу барита. Твердость невысокая — порядка 3,5 (по шкале Мооса).

В основной баритовой массе встречаются обломочные угловатые зерна кварца, белой слюды, редко полевого шпата и глауконита алевроитовой размерности и мелкие неопределимые глинистые частицы. В шлифе всегда можно видеть в большем или меньшем количестве карбонаты кальция в виде присыпки мелких зерен или хлопьевидных агрегатов. Из органических остатков обычно встречаются перекристаллизованные хорошо сохранившиеся раковинки фораминифер, редкие спиккулы.

О химическом составе описываемых конкреций можно судить по приводимой здесь табл. 1. Из нее видно, что конкреции характеризуются высоким содержанием BaO (56,68%) — в пересчете на сульфат бария это составляет 86,30%. В отдельных образцах конкреций содержание BaSO₄ достигает 93,50 и даже 96,01%. В этом отношении они близко напоминают конкреции тяжелого штата, описанные в юрских отложениях Саратовского Заволжья В. С. Васильевым ⁽¹⁾ и Н. И. Николаевым ⁽⁵⁾. Наряду со случаями равномерного распределения сульфата бария в теле конкреции имеют место и конкреции с заметной концентрацией BaSO₄ в периферической части, тогда как центральная их часть мало чем отличается от вмещающей породы — мергеля.

С целью выяснения вопроса об источнике бария для образования конкреций и причинах приуроченности последних к определенным горизонтам толщи киевского мергеля было проведено изучение содержания бария во

Таблица 1

	Содержание, %	
	вмещающая порода	конкреции
BaO	—	56,68
SO ₃	0,05	30,43
CaO	28,82	4,38
MgO	1,15	0,62
CO ₂	23,90	3,96
Fe ₂ O ₃	9,30	3,28
Al ₂ O ₃		
TiO ₂		
SiO ₂	34,84	—
Гигроскопическая влажность	0,60	0,24
Сумма	98,86	99,59
Объемный вес	—	3,62

вмещающих конкреции породах. Спектральное исследование образцов мергеля, взятых через 3 м, показывает неравномерное распределение бария по разрезу. Интересно подчеркнуть, что намечающиеся отчетливо два максимума в содержании бария в породе совпадают с указанными выше горизонтами, заключающими конкреции. Следовательно, конкреции являются результатом интенсивного перераспределения и концентрации рассеянного в мергеле бария в отдельных точках породы. В горизонтах мергеля, обогащенных барием, в этих процессах участвовали большие массы его, что приводило к формированию значительного количества конкреций.

В горизонтах, относительно более бедных барием, также не исключена возможность его миграции, но заметных концентраций, ввиду низкого исходного содержания, образоваться не могло. Поэтому в названных частях разреза можно ожидать нахождения лишь единичных мелких баритовых конкреций. Округлая шаровидная или эллипсоидальная форма подавляющего большинства конкреций обусловлена однородностью текстуры (отсутствием слоистости) мергеля. Наблюдающаяся обычно сплюснутость конкреций по вертикальной оси указывает на коллоидальное состояние исходного конкрециеобразующего материала. Об этом свидетельствуют также радиально-лучистое строение барита, а также широкое развитие в теле конкреций трещин сокращения, образование которых связано с усыханием и раскристаллизацией первично коллоидального вещества конкрециеобразователя.

Все это вместе указывает на значительную обводненность среды, в которой формировались конкреции, другими словами, — на раннедиагенетическую природу описываемых баритовых конкреций. Присутствие в теле конкреций сульфидов железа — типично диагенетических образований в осадочных породах — также весьма показательно.

В осадок киевского мергеля барий поступал в виде практически неподвижного сульфата. Ремиграция его в ходе диагенеза могла осуществляться в бикарбонатной форме с последующим выпадением (на этот раз уже в отдельных точках осадка) снова в виде сульфата. Присутствие CaCO₃, по Ф. В. Чухрову ⁽¹⁵⁾, способствует местной концентрации сульфата бария. Нахождение аналогичных по составу конкреций в современных морских осадках ⁽⁴⁾ является косвенным подтверждением нашего вывода.

Баритовые конкреции в мезозойских отложениях Русской платформы, наряду с конкрециями иного состава, А. Е. Ферсман ⁽¹³⁾ и Я. В. Самойлов

(⁶⁻⁹), а за ними и другие исследователи (⁵) рассматривали как образования диагенетические.

Образование барита происходило и позже, в стадию позднего диагенеза осадка (возможно, эпигенеза), о чем свидетельствуют выделения его по трещинам септарий. Весьма любопытно, что барит является единственным минеральным новообразованием в конкрециях. Учитывая тождество состава минеральных выделений по трещинам с основной массой конкреции и постепенный переход основной массы ко вторичному бариту, можно думать, что образование последнего происходило отчасти вследствие перекристаллизации стенок трещин, частью же за счет приноса извне, из мергеля. Перемещение бария в стадию позднего диагенеза не вызывает сомнения, так как в качестве минерального новообразования барит отмечен нами и в трещинах конкреций сульфидов железа, куда он явно привнесен извне после образования трещин сокращения.

Спектральным анализом в баритовых конкрециях обнаружен ряд химических элементов. Помимо Ва, заметные относительные концентрации в конкрециях по сравнению с содержанием во вмещающих породах образуют Sr и Си. Очевидно, в ходе диагенеза Sr мигрирует совместно с Ва и входит в решетку барита в качестве изоморфного заместителя Ва. Повышенное содержание Си в конкрециях барита остается неясным.

Si, Al и Са, наоборот, содержатся в значительно меньших концентрациях в конкрециях, чем во вмещающем их мергеле (см. также табл. 1), что объясняется низким количеством в конкрециях компонентов вмещающей породы, в которой, согласно В. Н. Чирвинскому (¹⁴), господствуют кварц, карбонат кальция и каолинит. При этом карбонат кальция вовсе не перераспределялся, а был, наряду с другими составными частями породы, пассивно заключен в конкреции в ходе роста их в среде осадка.

Другие химические элементы: Fe, Mg, Mn, Ti, Cr, V, Ni — содержатся в конкрециях примерно в тех же количествах, что и в мергеле. Следовательно, по миграционным способностям в стадию раннего диагенеза осадка химические элементы в силу ряда причин (различие условий перехода их в растворы, неодинаковая форма исходных соединений и т. п.) образуют отдельные группы, что уже отмечалось нами при изучении малых элементов в карбонатных конкрециях угленосных отложений Донбасса (²).

Широкое развитие конкреционных образований (кроме баритовых, встречаются также и более редкие стяжения сульфидов железа и отмечавшиеся ранее фосфоритовые желваки) противоречит заключению В. Н. Чирвинского (¹⁴) относительно «слабого диагенезиса» киевского мергеля, по крайней мере для нашего района.

На основании отмеченной выше закономерной приуроченности баритовых конкреций к определенным частям разреза киевского мергеля и факта выдержанности их (особенно нижнего горизонта) на протяжении 10—15 км представляется интересным проследить их на значительной площади с целью выявления возможного значения этих горизонтов с конкрециями в качестве опорных при стратиграфическом расчленении и параллелизации.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
9 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Васильев, Изв. Краев. инст., Саратов (1929). ² П. В. Зарицкий, ДАН, 115, № 5 (1957). ³ О. К. Каптаренко-Черноусова, Геол. журн. АН УРСР, 8, в. 4 (1947). ⁴ А. В. Македонов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1957). ⁵ Н. И. Николаев, Вестн. Союзгеоразведки, № 12 (1932). ⁶ Я. В. Самойлов, Зап. имп. Минерал. общ., ч. 38, в. 2 (1900). ⁷ Я. В. Самойлов, Изв. Акад. наук, № 12 (1910). ⁸ Я. В. Самойлов, Изв. Акад. наук, № 5 (1912). ⁹ Я. В. Самойлов, Bull. d. Natur. de Moscou, 14 (1902). ¹⁰ И. Е. Слензак, Геол. журн. АН УРСР, 8, в. 3 (1947). ¹¹ Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1953). ¹² У. Х. Твенхофел, Учение об образовании осадков, 1936. ¹³ А. Е. Ферсман, Геохимия России, в. 1 (1922). ¹⁴ В. Н. Чирвинский, Вісн. Укр. від. геол. ком., в. 8 (1926). ¹⁵ Ф. В. Чухров, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1937). ¹⁶ М. А. Напна, J. Sed. Petrolog., 6, № 1 (1936). ¹⁷ W. Wetz el, Geol. Rundsch., 43, № 2 (1955).

В. Г. ОЧЕВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ПСЕВДОЗУХИЯМ СССР

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 18 VII 1958)

Схема стратиграфии континентальных триасовых отложений СССР по позвоночным была разработана И. А. Ефремовым на основании фауны земноводных. Последнее время все большую роль в стратиграфии триаса начинают играть рептилии, в частности псевдозухии.

Впервые остатки псевдозухий из СССР были описаны F. Huene ⁽¹⁾, который по весьма фрагментарным остаткам установил два рода: *Chasmatosuchus* из ветлужского яруса северо-востока Европейской части СССР и *Dongusia* из тананькинской свиты Оренбургской обл. Несколько лет назад остатки псевдозухий прекрасной сохранности были обнаружены в ромашкинской свите Оренбургской обл. В. А. Горяиновым ⁽²⁾.

В 1956 г. нами найдены остатки псевдозухий в верхней части бузулукской свиты в Буртинском районе Оренбургской обл. Эти остатки отнесены нами к новому семейству и роду, диагнозы которых приведены ниже.

Отряд THECODONTIA OWEN, 1859

Подотряд PSEUDOSUCHIA ZITTEL, 1889

Сем. GARJAINIDAE fam. nov.

Д и а г н о з: Крупные псевдозухии, близкие по общему характеру черепа к сем. Proterosuchidae, но отличающиеся рядом прогрессивных черт: текодонтным характером зубов, отсутствием небных зубов, interparietale и интерцентров у шейных позвонков.

Род *Garjainia* gen. nov.

Рис. 1

Т и п р о д а: *Garjainia* * *prima* sp. nov.

Д и а г н о з: Животные с черепом длиной около 430 мм. Морда довольно высокая. Ноздри овальные и расположены на конце морды. Преорбитальные впадины вытянуты назад и вверх. Орбиты крупные, вытянуты вертикально, с заостренным нижним краем. Нижнее височное отверстие крупное, в форме равнобедренного треугольника с вершиной, направленной назад и вниз. Верхнее височное отверстие мало. Праемахилларе крупная, несколько загнута вниз. Nosale длинное, образует границу ноздри лишь позади. Зубной край махилларе впереди загибается вверх, образуя на границе с праемахилларе широкую выемку. Перед преорбитальным отверстием махил-

* Название дано в честь В. А. Горяинова (Саратовский государственный университет).

lage образует высокий вертикальный валик. Передняя часть lacrimale над преорбитальным отверстием опущена ниже поверхности остальных лицевых костей черепа. Praefrontale выступает латерально в виде острого козырька. Передняя ветвь jugale сильно расширяется вперед и вверх. Посторбитальная балка тонкая. Квадратные сочленения расположены далеко позади затылочного мыщелка. Interparietale отсутствует. Пинеального отверстия нет. Между parietale и pr. paroccipitale нет посттемпоральных окон. Squamosum контактирует с pr. paroccipitale.

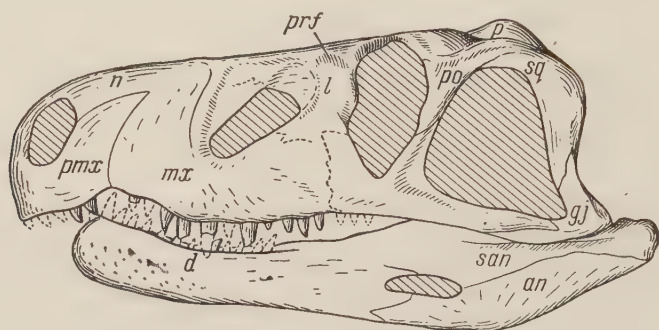


Рис. 1. *Garjainia prima* gen. et sp. nov. $\frac{1}{6}\times$. pmx — praemaxillare, mx — maxillare, n — nosale, l — lacrimale, prf — praefrontale, p — parietale, j — jugale, qj — quadratojugale, po — postorbitale, sq — squamosum, an — angulare, san — suprangulare, d — dentale

Верхнечелюстные зубы текодонтные, острые, латерально сжаты и загнуты назад. Задний край тонко зазубрен по всей длине, а передний — на протяжении верхней половины. Праemaxillare несет 5—6 зубов. На границе праemaxillare и maxillare короткая диастема. Maxillare несет 14—15 зубов, из которых группа зубов, расположенных у переднего края преорбитальной впадины, особенно мощно развита. Небо у описываемого образца раздавлено, но очевидно отсутствие зубов на крыловидных костях.

Нижняя челюсть с латеральным окном. Dentale несет 13—14 текодонтных зубов с зазубренными на всем протяжении передним и задним краями. Наиболее крупные зубы на симфизе.

Тела шейных позвонков равной длины и высоты. Интерцентры не обнаружены.

С р а в н е н и е: Череп *Garjainia* по общей конструкции и характеру предчелюстных костей близок к сем. Proterosuchidae, особенно роду *Elaphrosuchus* Broom. ⁽³⁾ из зоны *Lystrosaurus* Южной Африки, с которым нашу форму сближает сравнительно слабая специализация морды и наличие латерального окна в нижней челюсти. Вместе с тем новый род отличается от протерозухид, помимо очертаний черепных окон и других деталей, рядом прогрессивных черт, упомянутых выше в диагнозе семейства. *Garjainia*, вероятно, является потомком каких-то мало специализированных протерозухид, сходных с *Elaphrosuchus*.

Erythrosuchus Huene ⁽⁴⁾ отличается от нового рода очень массивным черепом и нижней челюстью, иной формой черепных окон, отсутствием латерального окна в нижней челюсти и наличием interparietale, пинеального отверстия и интерцентров у шейных позвонков. *Erythrosuchus*, вероятно, относится к особой эволюционной ветви, происходящей от каких-то примитивных протерозухид и характеризующейся сохранением пинеального отверстия.

Остальные представители псевдозухий гораздо далее генетически отстоят от нового рода, чем вышеупомянутые формы.

Г о л о т и п: СГУ 104/3—8, череп с правой ветвью нижней челюсти и четыре шейных позвонка.

М е с т о н а х о ж д е н и е: Буртинский район Оренбургской обл., дер. Андреевка, овраг Кызылсай. Т₁¹. Верхи V зоны.

Д и а г н о з вида совпадает с диагнозом рода.

Характер вышеописанного рода *Pseudosuchia* и другие фаунистические данные приводят к интересным стратиграфическим выводам о возрасте V зоны И. А. Ефремова.

V зона нижнего триаса, из верхов которой происходит *Garjainia prima*, сопоставляется И. А. Ефремовым (⁵) с зоной *Lystrosaurus*, а VI зона — с зонами *Procolophon* и *Synognathus* Южной Африки. *Erythrosuchus* происходит из низов зоны *Synognathus*. *G. prima* по отсутствию *interparietale*, пинеального отверстия и интерцентров позвонков выглядит прогрессивнее *Erythrosuchus*. Но это еще не означает, что она моложе по геологическому возрасту, ибо обе формы принадлежат к различным филогенетическим линиям, которые могли эволюировать различными темпами. Однако *G. prima* намного прогрессивнее протерозухид, происходящих из низов зоны *Lystrosaurus*, и вполне может характеризовать отложения более молодые, чем вышеупомянутая зона. Известный из верхов V зоны проколофон *Tichvinskia* близок к южноафриканскому роду *Procolophon* (⁶). Низы V зоны характеризуются родом проколофонов *Phaanthosaurus*, близким к южноафриканскому роду *Spondilolestes* (⁶), который, по указанию Huene (⁴), происходит из верхов зоны *Lystrosaurus*. Лабиринтодонты сем. *Benthosuchidae*, характерные для V зоны, по данным Romer (⁷), прогрессивнее южноафриканских неоракитомных родов, но примитивнее стереоспондильных форм лабиринтодонтов, характеризующих VI зону И. А. Ефремова и зону *Synognathus* Южной Африки.

Таким образом, фауна V зоны в общем прогрессивнее фауны зоны *Lystrosaurus* Южной Африки. Поэтому V зону следует сопоставить с верхней частью зоны *Lystrosaurus* и, по крайней мере, частью зоны *Procolophon*, как это делал И. А. Ефремов в 1939 г. (⁸). Низы же зоны *Lystrosaurus* падают на востоке Европейской части СССР на перерыв между пермью и триасом.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
16 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Н у е н е, Neues Jahrb. f. Mineral., Geol. u. Paläontol., **84**, Abt. B (1940).
² В. А. Г а р я и н о в, ДАН, **100**, № 1 (1955). ³ R. B r o o m, Ann. Transvaal Mus., **20**, 4 (1946). ⁴ Ф. Н у е н е, Paläontologie und Phylogenie der Niederen Tetrapoden, Jena (1956). ⁵ И. А. Е ф р е м о в, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1952). ⁶ П. К. Ч у д и н о в, Б. П. В ь ю ш к о в, ДАН, **108**, № 3 (1955). ⁷ A. R o m e r, Bull. Mus. Zool., **99**, № 1 (1946). ⁸ И. А. Е ф р е м о в, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2 (1939).

Г. Ф. РЯЗАНОВ

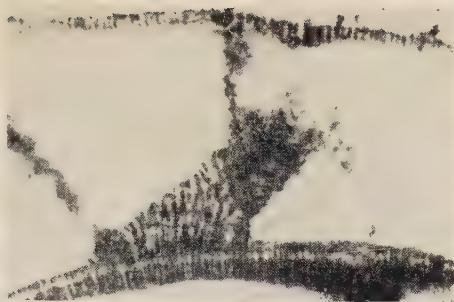
МОРФОЛОГИЯ И СИСТЕМАТИКА РОДА PROTRITICITES PUTRJA, 1948

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 31 V 1958)

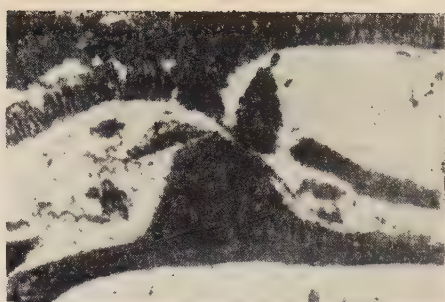
Ф. С. Путря в 1940 г. ⁽²⁾ наметил группу донецких форм, имеющих большое сходство с фузулинеллами и в то же время отличающихся от них пористым строением стенки, к выделению в новый род. Одновременно на Русской платформе С. Е. Розовской ⁽⁵⁾ были встречены аналогичные фузулиниды, среди которых указывались предковые формы тритицитов. Но только в 1948 г. Ф. С. Путря ⁽³⁾ опубликовал диагноз этого рода, назвав его *Protriticites*, и дал описание нескольких видов, которые ранее ⁽²⁾ были описаны как фузулинееллы. Как автор рода, так и другие исследователи (^(1,4,6,7) и др.), согласно отмечают, что по форме раковинки, типу складчатости перегородок и строению хомат протритициты не имеют существенных отличий от фузулинеелл. Главное отличие состоит только в строении стенки.

Стенка протритицитов, как это наблюдалось нами при изучении верхнемосковских и нижнекассимовских фораминифер из различных пунктов северо-восточной части Донецкого бассейна, на ранней стадии онтогенеза почти ничем не отличается от фузулинеелловой. Обычно это тонкая, чаще трехслойная, иногда с диафанотеккой стенка, образующая 2—2,5 оборота раковинки. Тонкие поры в ней удается наблюдать только при хорошей сохранности. Как у большинства фузулинеелл, первые 2—2,5 оборота навиты в низкую спираль вокруг крошечной начальной камеры. Начиная с 3-го оборота, толщина стенки значительно возрастает, поры становятся отчетливыми и проходят через все слои стенки, а зачастую и через хоматы. Диафанотека обычно тонкая, четко выступает на фоне относительно темных текториумов и тектума. Последний полуоборот (а иногда и больше) образован тонкой двухслойной стенкой с грубыми порами. Среди взрослых форм наблюдаются особи, у которых в последних 1,5—2 оборотах диафанотека приобретает темную окраску и сливается с внутренним текториумом. Стенка становится трехслойной, а к наружному обороту при исчезновении наружного текториума переходит в двухслойную с грубыми, простыми, сквозными порами (рис. 1, а, б).

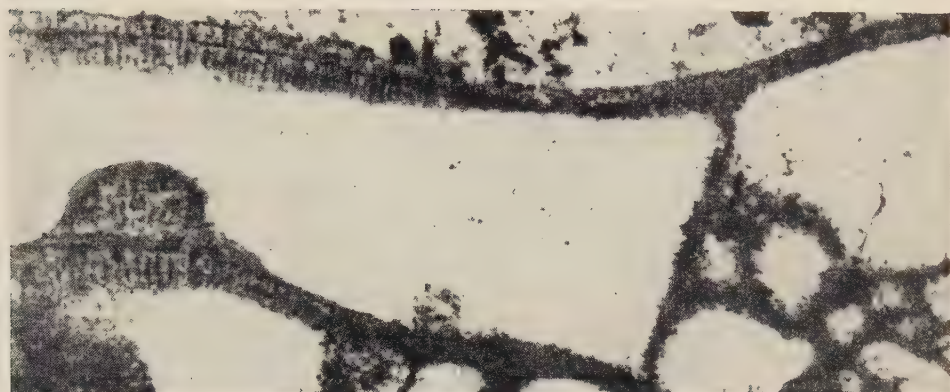
Утолщение стенки происходит за счет разрастания текториумов, особенно внутреннего. Наибольшей толщины они достигают в срединной части раковинки, постепенно уменьшаясь к полюсам. Первичные же слои стенки — тектум и протека или замещающая ее диафанотека, — как и у фузулинеелл, остаются тонкими. Следовательно, усиленный рост эпитеки связан не с первоначальной стадией образования стенки, а обусловлен стремлением организма укрепить ослабленную порами стенку в последующее время, после возникновения первичных слоев с грубыми порами. Иными словами, утолщение стенки и грубая пористость ее коррелятивно между собой связаны. Наблюдения показывают, что с увеличением диаметра пор продолжает возрастать толщина стенки. Такая взаимозависимость сохраняется почти до конца спирали, точнее — до половины последнего оборота. Это позволяет иначе подойти к оценке роли пор в стенке фузулинеид.



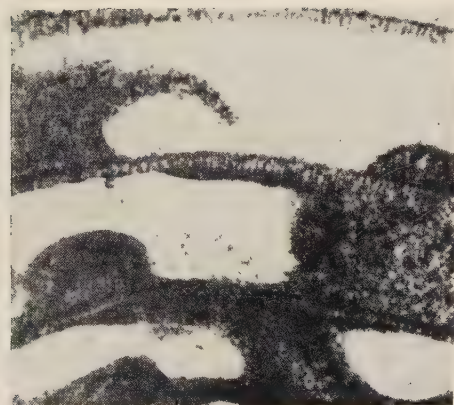
a



б



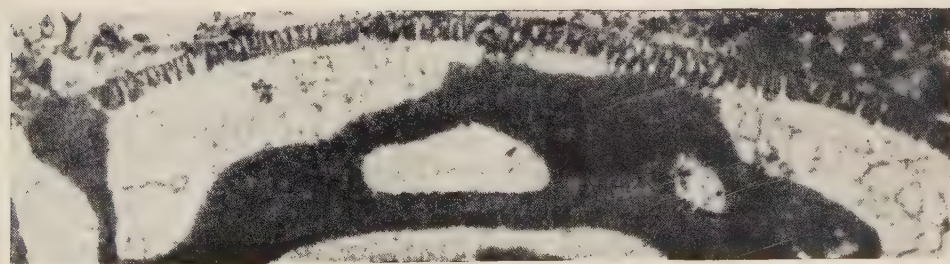
в



г



д



е

Рис. 1. *a, б* — строение стенки протритицитов из известняка N_3 ; *a* — видна тонкая двухслойная стенка последнего полуоборота раковинки; *б* — в последнем обороте двухслойная стенка образована протеккой и слившимся с ней внутренним текториумом; *в, г* — протритициты из известняков N_4, O_{11} ; внутренний текториум развит неравномерно, местами стенка становится двухслойной и тонкой; *д* — строение стенки *Obsoletes vetus* Rjasanov; во внутренних оборотах прослеживается диафанотека и текториумы. В двух последних — стенка двухслойная; известняк N_5 ; *е* — в последнем обороте видны альвеолы, в предпоследнем — трехслойная стенка с простыми порами. 100 ×

В литературе чаще всего поры рассматриваются как каналы для газообмена. Вряд ли это единственное назначение пор. При жизни организма поры, безусловно, были заполнены протоплазмой, благодаря чему отдельные части клетки, заключенные в камерах, имели хорошую связь между собой. Кроме того, в последнем обороте через поры протоплазма, по-видимому, выступала в виде многочисленных плазматических нитей или в какой-то другой форме, что в значительной степени способствовало более полному и свободному обмену между организмом и средой, лучшему отправлению жизненных функций внутри организма, а следовательно, и росту дополнительных скелетных образований в виде хомат и текториумов. Таким образом, поры в стенке фузулинид играли жизненно важную роль. Через них, а не только через апертуру, осуществлялась связь организма со средой обитания. Наличие и усложнение строения пор — при коррелятивном изменении в организме — явилось признаком прогрессивным, адаптивным.

Протритициты с описанной выше стенкой на северо-востоке Донецкого бассейна, по нашим наблюдениям, появляются впервые в известняке N_3 . Однако в литературе по Донбассу имеются указания на нахождение протритицитов в более древних слоях. Г. Д. Киреева ⁽¹⁾ отмечает единичные формы их в известняке N_1 , а Ф. С. Путря ⁽²⁾ в известняке N_2 , что не противоречит и нашим данным, так как в известняке N_3 протритициты наблюдаются в массовом количестве.

В процессе филогенетического развития стенка протритицитов не оставалась неизменной. Уже в известняке N_4 появляются формы с неустойчивым развитием элементов стенки. У некоторых из них в 2,5 последних оборотах отсутствует наружный текториум, а во внутренних он имеет непостоянную толщину. Четкая, почти прозрачная диафанотека развита слабо, гомологичный ей слой имеет серую окраску, немного более светлую, чем внутренний текториум. Последний наблюдается то в виде тонкой темной линии на внутренней поверхности стенки, то образует толстый слой, выклинивающийся к осевым концам, благодаря чему стенка здесь приобретает двухслойное строение, как у обсолетов (рис. 1, в, г). Пористость сохраняется, но она менее грубая, чем у протритицитов с сильно развитыми текториумами.

Вследствие неравномерного развития текториумов и различного сочетания их с другими слоями стенки в процессе онтогенеза у некоторых форм возникают признаки, которые, с одной стороны, сближают их с протритицитами, а с другой — с обсолетами. Поэтому иногда представляется весьма затруднительным определить родовую принадлежность некоторых экземпляров. Показателен в этом отношении описанный нами из известняка N_5 *Obsoletes vetus* ⁽⁸⁾, у которого достаточно ощутимо проявляются черты обоих родов (рис. 1, д).

Протритициты, имеющие стенку со слабо развитыми текториумами, встречаются и в известняках O_1 , O_3 и O_4 . Существование таких форм позволяет иначе подойти к решению вопроса о предках обсолетов.

Г. Д. Киреева ⁽¹⁾, выделившая этот род, касаясь генетических связей обсолетов, указала на возможное происхождение их от протритицитов или фузулинелл. При этом наиболее вероятными предками она сочла возможным в сугубо предварительном порядке назвать последних. Основанием для этого послужило повторение обсолетами на ранних стадиях онтогенеза некоторых черт фузулинелл, а также предполагаемое отсутствие протритицитов и смена их обсолетами в известняках О. Последние предположения нашими наблюдениями не подтвердились. Наоборот, выяснилось, что протритициты прослеживаются до известняка O_4 , выше которого они не поднимаются. Не были встречены и типичные обсолеты, описанные Г. Д. Киреевой, из центральных и западных районов Донбасса. Рекапитуляция же признаков фузулинелл в большей мере свойственна протритицитам, чем обсолетам. Поэтому, учитывая более позднее появление последних, можно

считать, что обсолетами воспроизводятся ранние стадии протритицитов, в которых повторяются некоторые черты фузулинелл. Изложенное выше позволяет сделать вывод, что предками обсолетов являются протритициты, от которых они отделились в начале верхнего карбона.

Краткая история этих родов, которая в основном сводится к прослеживанию развития стенок, так как другие элементы раковинок существенных изменений не претерпели, может быть представлена в следующем виде.

Геологические события конца среднего и начала верхнего карбона сказались и на органическом мире. В одних случаях это привело к вымиранию некоторых групп, в других — к расшатыванию наследственных признаков и к возникновению новых, более приспособленных форм. С этим моментом связано появление грубых пор в стенке фузулинелл. В верхне-мячковское время у ряда форм грубые поры появляются с 3—4-го оборота, и стенка сильно утолщается дополнительными отложениями. В конце спирали грань между диафанотекой и внутренним текториумом стирается, исчезает наружный текториум — появляется стенка, свойственная роду *Protriticites*. Такая стенка оказалась более совершенной, более выгодной для организма, и она сохраняется еще и в начале верхнего карбона.

Но наряду с преимуществами стенка протритицитов имела ряд недостатков, которые неблагоприятно сказывались на организме. Одним из них является неравномерная прочность стенки, связанная с неодинаковым утолщением ее по длине раковинки. Наибольшая толщина стенки протритицитов наблюдается в срединной области. Эта же часть укреплена обычно мощными хоматами. Концы раковинки образованы всегда более тонкой, а следовательно, менее прочной стенкой. Возможно, потеря прочности частично компенсировалась складчатыми септами в осевых концах. Однако того, по-видимому, было недостаточно, и концы раковины оставались по-прежнему менее прочными. Несомненно, они часто повреждались при жизни животного. Это подтверждается и ископаемым материалом. В шлифах часто можно наблюдать раковинки, у которых концы или разрушены динамическими усилиями воды, или раздавлены на месте захоронения. В то же время срединная область, за исключением наружного оборота спирали, состоящего из тонкой стенки, сохраняется хорошо и гораздо реже подвергается механическому повреждению.

Толстая стенка, хотя и пронизанная многочисленными прямыми канальцами, требовала для своего построения значительной затраты энергии и веществ, а раковинка, образованная такой стенкой, была довольно тяжелой. По-видимому, это также отрицательно сказалось на развитии организма. Эти и некоторые другие особенности протритицитов, вероятно, явились причиной их относительно короткого существования. Не менее ярким свидетельством несовершенства их раковинки служит появление нового типа строения стенки у сем. швагеринид, пришедшей на смену протритицитовой.

В настоящее время общепризнано, что тритициты ведут свое начало от протритицитов. В известняке О₃ северо-восточного Донбасса нами встречены формы, стенка которых во внутренних оборотах имеет протритицитовое строение, а в последнем — ясное альвеолярное, тритицитовое (рис. 1е). Но переходные формы, по-видимому, появились еще раньше, так как в этом известняке содержатся и настоящие тритициты. В дальнейшем альвеолярное строение стало быстро смещаться от наружного к внутренним оборотам и скоро распространилось на всю спираль. Возникла раковинка с новым строением стенки.

У первых представителей швагеринид стенка еще довольно массивна. Она имеет, как и у протритицитов, наружный текториум, альвеолы ее еще узки, но шире простых пор протритицитов. Раковинка приобретает более совершенное строение. Эти изменения давали большие преимущества обладателям такой раковинки, и они уже в начале верхнего карбона завоевывают господствующее положение среди фузулинид. Стенка их при даль-

нейшем увеличении диаметра альвеол несколько утолщается и не теряет своей прочности. Но она становится легче, на ее построение расходуется меньше энергии и вещества. Таким образом, усовершенствование стенки пошло по пути ее облегчения, меньшей затраты энергии на ее построение и более равномерного распределения прочности по всей длины раковинки. Разнообразные фузулиниды с такой стенкой существовали длительное время вплоть до конца перми, т. е. до полного их вымирания. Это свидетельствует о том, что альвеолярное строение стенки наиболее совершенно, целесообразно и высокоспециализировано, если оно не самое специализированное среди стенок фузулинид.

На границе среднего и верхнего карбона от протритицитов обособляются обсолеты, специализация стенки которых выразилась в исчезновении текториумов. У них сформировалась тонкая легкая стенка, пронизанная довольно грубыми порами. Наличие пор в тонкой стенке явилось положительным, выгодным признаком для организма. Однако поры ослабляли прочность раковинки, и она нуждалась в укреплении. Увеличение волнистости и складчатости септ у некоторых обсолетов является своего рода попыткой укрепить раковинку. Но этого оказалось недостаточно, вследствие чего организм испытывал, по-видимому, большой ущерб от ослабления раковинки, который не компенсировался преимуществами, полученными от пористости стенки. Развитие стенки в этом направлении явилось неадаптивным, поэтому обсолеты не дали прогрессивного потомства и быстро вымерли.

Строение стенки — это, несомненно, важный, но не единственный родовой признак. Весьма существенное значение имеют и такие критерии, как характер перегородок, строение хомат, форма раковинки и некоторые другие. При определенном сочетании этих признаков создается конкретное представление о роде. Как уже отмечалось, протритициты и обсолеты в этом отношении мало отличаются от своих предков — фузулинелл. Однако справедливости ради следует отметить, что складчатость перегородок у этих родов, и в особенности у обсолетов, в общем несколько более интенсивная, чем у фузулинелл. Но это явление не всеобщее. Многие протритициты и обсолеты обладают очень слабо складчатыми септами, так же как и некоторые фузулинеллы имеют заметную складчатость в осевых концах. Отличия упомянутых признаков у рассматриваемых родов, по-видимому, настолько незначительны, что они не поддаются учету при определении родовой принадлежности, и единственным критерием остается строение стенки. Последняя хотя и значительно отличается от предковой, но еще не лишена некоторых ее черт.

Таким образом, набор критериев этих двух родов чрезвычайно ограничен. Поэтому возникает вопрос об их таксономическом ранге. Не следует ли снизить его до подрода? Насколько это целесообразно и обоснованно, покажут дальнейшие исследования по вопросу комплекса критериев различных таксономических единиц и обобщение фактического материала по этим родам.

Ростовский-на-Дону государственный
университет

Поступило
28 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Д. Киреева, Новые виды фузулинид из известняков свит S_1^1 и S_2^2 Донецкого бассейна, Геолого-исслед. работы, 1950. ² Ф. С. Путря, Матер. по геол. и полезн. ископ. Азовско-Черноморск. геол. упр., сборн. 11 (1940). ³ Ф. С. Путря, Тр. Львовск. геол. общ., палеонтол. сер. в. 1 (1948). ⁴ Д. М. Раузер-Черноусова и др., Среднекаменноугольные фузулиниды Русской платформы и сопредельных областей, Изд. АН СССР, 1951. ⁵ С. Е. Розовская, Реф. работ учрежд. отд. биол. наук АН СССР, 1940 г., Изд. АН СССР, 1941. ⁶ С. Е. Розовская, Тр. Палеонтол. инст. АН СССР, 26 (1950). ⁷ С. Е. Розовская, там же, 40 (1952). ⁸ Г. Ф. Рязанов, Уч. зап. Ростовск. гос. унив., сер. геол.-геогр., 53, в. 9 (1958).

В. Я. БРОДСКИЙ и Н. В. НЕЧАЕВА

**О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ КОЛИЧЕСТВЕННЫМИ ИЗМЕНЕНИЯМИ
РИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ИНТЕНСИВНОСТЬЮ
ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ И ТРОФИКОЙ НЕЙРОНА**

**(НА ПРИМЕРЕ ЦИТОХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ГАНГЛИОЗНЫХ
КЛЕТОК СЕТЧАТКИ)**

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 11 VIII 1958)

Известно, что количество рибонуклеиновой кислоты (РНК) в цитоплазме нервных клеток значительно изменяется в зависимости от их функционального состояния. В результате напряженной работы нейронов (при утомлении) содержание РНК снижается (¹⁻³). При адекватных раздражениях происходит увеличение количества этого вещества в цитоплазме нервных клеток (^{4,5}). Высокая концентрация РНК и ее лабильность в элементах нервной системы объясняются участием РНК в специфической функции нейронов (^{1,6}). Однако вопрос о способе участия РНК в жизнедеятельности нервных клеток требует специального исследования. Ранее нами было показано, что при адекватном световом раздражении количество РНК в цитоплазме ганглиозных клеток сетчатки лягушек возрастает с течением времени освещения (⁷), при длительном действии светового раздражителя содержание этого вещества снижается. В то же время мы могли убедиться в том, что изменения РНК не связаны непосредственно со специфической функцией нейронов. Наблюдаемая зависимость между этими двумя явлениями только косвенная, вторичная. Во-первых, увеличение содержания РНК не соответствовало ходу световой адаптации животных, а произошло значительно позже. Во-вторых, и в состоянии длительного относительного покоя ганглиозных клеток (после 24 часов пребывания животных в темноте) в их цитоплазме сохраняется РНК, наличие которой не может быть в данном случае объяснено участием в специфической функции.

В настоящей работе исследовались следующие вопросы: 1) зависит ли скорость изменения РНК от интенсивности светового раздражения; 2) обязательно ли увеличение количества РНК связано с продолжительным действием светового раздражителя, или достаточно дать относительно слабый импульс (например, 2—5 мин. освещения), после чего количество вещества будет нарастать и в темноте; 3) существуют ли сезонные колебания в содержании РНК; 4) каков источник увеличения количества РНК.

Опыты проводились на лягушках (*Rana temporaria*). Оптическая плотность РНК в цитоплазме ганглиозных клеток сетчатки определялась с помощью ультрафиолетовой цитофотометрии. Способ обработки и анализа

материала описан нами ранее (^{7,8}). Содержание РНК в каждом варианте опыта определялось, как среднее * из измерений 50—70 отдельных клеток.

В результате работы выяснилось следующее:

1. Скорость изменения количества РНК зависит от интенсивности раздражения ганглиозных клеток. При освещении лягушек мелькающим светом (35 лк) с частотой 1 вспышка в 1 сек. содержание РНК начинает увеличиваться (сравнительно с контрольными животными, содержавшимися в темноте) уже через 5 мин. после начала действия светового раздражителя, достигает максимальной величины через 4 часа и снижается вследствие утомления глаза через 6 час. При частоте вспышек мелькающего света 1 вспышка в 3—4 сек. увеличение начинается только через 20—30 мин. и достигает максимума ранее чем через 6—12 час.

2. Существует прямая (хотя и не пропорциональная) связь между продолжительностью действия светового раздражителя и увеличением содержания РНК. Как видно из приводимых ниже данных, средняя оптическая плотность РНК в клетках у животных, помещенных в темноту после разных сроков освещения, либо остается на уровне контроля, если количество РНК еще не начало увеличиваться, либо снижается сравнительно с нейронами, взятыми для анализа сразу же после раздражения (при больших сроках освещения).

Темнота 48 час. (контроль)	0,13±0,006
Свет 5 мин.	0,12±0,01
„ 5 мин., затем темнота 45 мин.	0,12±0,007
„ 10 мин.	0,13±0,005
„ 40 мин.	0,17±0,005
„ 1 час.	0,21±0,008
„ 1 час, затем темнота 1 час	0,16±0,01
„ 2 часа	0,35±0,02
„ 2 часа, затем темнота 1 час	0,22±0,01

Интенсивность снижения количества РНК после перехода от активного функционирования глаза (свет) к состоянию относительного покоя (темнота) находится в определенной зависимости от исходного содержания этого вещества.

3. Существует заметная связь между количеством РНК в ганглиозных клетках и общим физиологическим состоянием животных.

После 1—2 дней нахождения лягушек в темноте цитоплазма клеток сетчатки сохраняет РНК. Однако количество этого вещества неодинаково в различное время года. Если в июле средняя оптическая плотность РНК в мало активных клетках (темнота) довольно высока — около 0,17, то в октябре эта величина снижается до 0,13 и сохраняется на том же уровне в декабре и январе, а в марте снижение особенно велико — до 0,05 **. Подобные сезонные колебания в содержании РНК в клетках, находящихся в состоянии относительного покоя, возможно, объясняются изменениями общего уровня обмена веществ у лягушек в разные периоды года. Важно отметить, что снижение концентрации РНК после помещения в темноту ранее освещавшихся животных происходит довольно быстро — через несколько часов. Далее, вещество остается на приблизительно одинаковом уровне 1—2 дня, а, по некоторым данным, до двух недель (⁹). Уже это наблюдение говорит о том, что РНК обеспечивает не только специфическую функцию нейронов, но также и более общие процессы их жизнедеятельности.

4. Можно думать, что источником увеличения количества РНК в ганглиозных клетках являются вещества, приносимые в сетчатку с кровью, а не внутренние резервы клеток. Об этом говорят опыты, которые были

* При математической обработке данных рассчитывалось среднее арифметическое и медиана для каждого ряда. Так как эти величины почти совпали, мы приводим в работе только средние.

** В марте реакция лягушек на свет такова же, как и в другое время года.

поставлены на нормальных лягушках и переживающих препаратах — изолированных сетчатках. Судя по данным многочисленных электрофизиологических работ, подобные препараты являются удачной моделью для изучения физиологической активности глаза. Приготовление препаратов и их сохранение во время опыта были точно такими, как это принято у физиологов. Препараты исследуемой серии обладают нормальной активностью. Лягушки и препараты освещались одновременно (1 вспышка в 3 сек.).

Результаты опыта суммированы на рис. 1, из которого видно, что ганглиозные клетки сетчатки лягушек претерпевают изменения, обычные для данных условий освещения. Через 40 мин. оптическая плотность РНК начинает нарастать, через 1 час увеличение превышает 50% сравнительно с контрольными животными, находящимися 24 часа в темноте. Содержание РНК в цитоплазме ганглиозных клеток изолированных сетчаток (препаратов) довольно долго, в течение 40 мин., остается на том же уровне, как у контрольных препаратов, а затем уменьшается. Это снижение нельзя объяснить одними изменениями химического состава нейронов

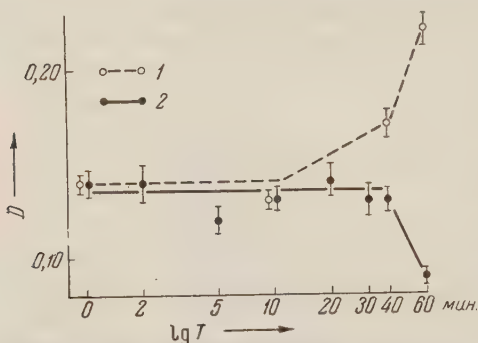


Рис. 1. Изменение оптической плотности РНК (D) в ганглиозных клетках сетчатки при разном времени (T , мин.) освещения животных (1) и препаратов (2)

в переживающих препаратах. Через 1 час сохранения изолированной сетчатки в темноте концентрация РНК в ней снижается в значительно меньшей степени, чем за то же время пребывания препаратов на свету. Далее мы изучили изменения РНК в препаратах, выделенных из лягушек, которые подвергались действию света до препарирования. В ганглиозных клетках животных, использованных для приготовления препаратов и в свежевыделенной изолированной сетчатке средняя оптическая плотность РНК равнялась $0,31 \pm 0,01$ (сравнительно с $0,13 \pm 0,009$ у контрольных животных, находившихся до опыта в темноте). Дополнительное освещение таких изолированных препаратов в течение 1 часа приводило к снижению оптической плотности РНК до $0,08 \pm 0,009$. Таким образом, изменения РНК в сетчатке целых лягушек и физиологически активных препаратах существенно различаются.

Важно отметить, что по физиологическим данным функциональные показатели изолированных препаратов существенно не изменяются в промежуток времени, значительно большие, чем 1 час.

Увеличение количества РНК в нейронах сетчатки лягушки происходит, вероятно, за счет притока ее предшественников с кровью. В изолированных препаратах, лишенных кровообращения, повышения содержания РНК не происходит. К этому же выводу приводят результаты наших опытов с лягушками, которым перед световым раздражением был введен диплацин. Глаза таких животных совершенно обездвижены и в этом отношении сходны с изолированными препаратами, но кровообращение существенно не нарушено. Изменение РНК в сетчатке лягушек, обездвиженных диплацином, приблизительно такое же, как у нормальных животных.

Результаты настоящего исследования подтверждают выводы наших предыдущих работ (^{7,10}) о том, что РНК не участвует непосредственно в специфической функции нервной клетки. Изменения РНК при сдвигах функционального состояния нейронов не первичны. В то же время закономерность этих изменений, отмеченная многими авторами (^{1,4,7,11-14}), говорит о связи РНК с неизвестными пока основными химическими процессами нервной деятельности.

Приносим благодарность А. Л. Бызову и Г. Д. Смирнову за консультацию и помощь в работе.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
7 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н у d è n, Acta Physiol. Scand., 6, suppl. 17 (1943). ² G. Bertram, L. Bagg, Anat. Rec., 103, 567 (1949). ³ L. Einarson, E. Krogh, J. Neurosurg. and Psychiatr., 18, 1 (1955). ⁴ C. Hamberger, Н. Н у d è n, Acta Oto-laringol., suppl. 75, 53 (1949). ⁵ S. Brattgard, Exp. Cell. Res., 2, 4, 693 (1951). ⁶ Н. Н у d è n, Neurochemistry, 1955, p. 204. ⁷ В. Я. Бродский, Н. В. Нечаева, Биофизика, 2, в. 3, 269 (1958). ⁸ В. Я. Бродский, Усп. совр. биол., 42, 1, 87 (1956). ⁹ K. Vech, Acta Ophthalmologica, suppl. 46, 1 (1957). ¹⁰ В. Я. Бродский, ДАН, 111, № 6, 1340 (1956). ¹¹ L. Einarson, Am. J. Anat., 53, 141 (1933). ¹² Л. Б. Левинсон, Ломоносовск. чтения МГУ, 1957. ¹³ Е. М. Крейс, А. А. Смирнов, Д. А. Четвериков, Сборн. Биохимия нервной системы, 1954. ¹⁴ К. Г. Манукян, ДАН, 101, № 6, 1085 (1955).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

И. Г. РОГАЛЬ и В. В. МАКСАЙ

**РЕГЕНЕРАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЧЕРЕПНОЙ ПОКРОВНОЙ
КОСТНОЙ ТКАНИ У ТЕПЛОКРОВНЫХ ЖИВОТНЫХ
В ПОСТНАТАЛЬНОМ ОНТОГЕНЕЗЕ**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 7 VII 1958)

Развитие черепной кости в процессе филогенеза шло по линии усложнения формы и структуры черепной коробки в связи с увеличением размеров головного мозга за счет разрастания больших полушарий. По мнению А. А. Заварзина и С. И. Щелкунова (^{2,3}) у всех высших млекопитающих животных и человека покровные черепные кости возникают в черепной коробке из мезенхимальной закладки, не проходя хрящевой стадии развития. У низших же позвоночных кости, образующие крышу черепа, — лобные, теменные, височные и затылочные — образованы хрящом, на котором располагаются покровные окостенения.

Л. В. Полежаевым (^{4,5}) обнаружена у собак и белых мышей хрящевая стадия развития черепной покровной кости.

При потере черепной кости или ее ранении у взрослых животных и человека черепные раны и дефекты замещаются фиброзной грубоволокнистой тканью; черепные костные элементы у собак, белых крыс и ряда других исследованных высших позвоночных не образуются.

В работе (⁵) было показано на кроликах и собаках, что существует два способа регенерации. У кроликов дефекты черепа замещаются спонтанно регенерирующей черепной костью, а у собак восстановительная способность черепной покровной кости изменяется с возрастом: в первые месяцы постнатальной жизни щенят регенерация черепной покровной кости происходит быстро и завершается полным восстановлением черепных потерь новообразованной костной тканью. Регенерационная способность сохраняется приблизительно до 6-месячного возраста, а в дальнейшем исчезает и наносимые после этого срока черепные раны и дефекты замещаются не костной, а рубцовой фиброзной соединительнотканной оболочкой. Было отмечено (⁶), что у белых крыс восстановительная способность исчезает еще в более ранние сроки постнатальной жизни, и нанесенные черепные дефекты замещаются фиброзной оболочкой или пленкой.

Мы поставили себе задачу изучить восстановительные процессы черепной кости крыши черепа в постнатальный период развития ряда позвоночных животных, что могло бы помочь пролить свет на причины падения регенерационной способности во внеутробный период развития домашних животных.

В лаборатории зоологии Белоцерковского сельскохозяйственного института на протяжении 1953—1956 гг. изучалась восстановительная способность черепной костной ткани некоторых млекопитающих (ягнят, козлят, поросят) и птиц (кур, уток и гусей). Опыты ставились на ягнятах 1—25-дневного возраста, поросятах и козлятах 25-дневного возраста, курах, утках и гусях — 3-месячного и старшего возраста.

Методика исследований. У животных выпиливался кусок покровной черепной ткани в лобно-теменной, височной или затылочной области и прослеживалось течение костевосстановления удаленных костей свода черепа. Черепные дефекты округлые, диаметром: у ягнят 20 мм,

поросят и козлят 10 мм; у кур, уток и гусей дефекты были и круглые, и прямоугольные, размером от 5 до 12 мм. Кости черепа фиксировались в 10% формалине, изучались рентгенографически и макроскопически. Часть черепов была выварена и сфотографирована. Другая часть была использована для гистологического изучения. В остальном наша методика была та же, что в работе (?). Всего было поставлено 60 опытов.

Результаты исследований. На ягнятах было поставлено 5 опытов. Ни в одном из них мы полной регенерации покровных костей крыши черепа не получили. Однако у ягнят отмечается частичная регене-

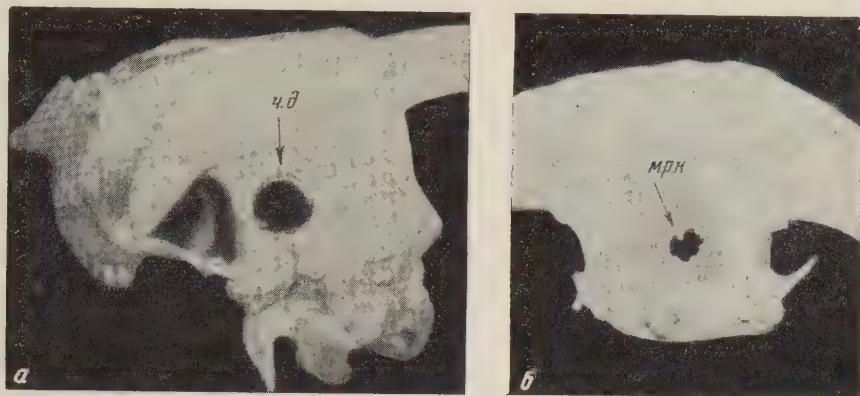


Рис. 1. *а* — форма дефекта черепной покровной кости в теменной области, слева, замещенного после трепанации новообразованной фиброзной соединительнотканной оболочкой. Взрослый баран через 117 дней после нанесения черепной раны. *ч. д* — черепной дефект. *б* — форма дефекта в теменной области, справа, замещенного после трепанации фиброзной соединительнотканной оболочкой и имеющего зубовидный малый регенерат кости (*мрк*). Тот же срок

рация черепной костной ткани. Если у взрослых баранов в контроле дефект черепа всегда замещается лишь фиброзной соединительнотканной оболочкой и регенерация черепных костных элементов даже по краям костного дефекта отсутствует, то у ягнят может иметь место частичная или почти полная регенерация черепной кости (рис.1 *а*). Регенерация черепной кости всегда идет из края костного дефекта, начиная из краевой полоски покровной кости, чаще прилежащей к эндокраниальной надкостнице. В дальнейшем новообразованные костные элементы смыкаются, образуя или зубчатый шов, или клиновидный стык. В средней части черепного дефекта кости полностью не сочленяются и между ними пролегает небольшая соединительнотканная фиброзная пробка. Основным препятствием к полному закрытию черепного дефекта является быстрое и мощное развитие фиброзной соединительной ткани, которая оказывается непреодолимой для регенерирующей костной ткани преградой.

Уже к 4—5-месячному возрасту восстановительная способность костных элементов покровного черепа у ягнят исчезает. На краю эндокраниальной костной полоски могут возникать лишь очень маленькие мостики костной ткани. На остальной площади кости края костной раны оказываются несколько закругленными, и дефект черепной кости на всем его протяжении замещается плотной фиброзной пробкой (рис. 1 *б*). В еще более поздние сроки (но иногда и очень рано) новообразование костных элементов совсем прекращается, восстановительная способность черепной покровной кости исчезает, и дефекты черепа во всех случаях оказываются замещенными фиброзной оболочкой.

Строение фиброзной ткани, возникающей в области черепного дефекта у баранов, ничем существенным не отличается от строения соединительнотканной фиброзной оболочки у других животных. Новообразованная на

месте нанесенных черепных ран черепная кость по краю истончена и имеет форму клина. Сверху и снизу она выравнена и ничем не выделяется среди остальных костей (рис. 2).

У взрослых баранов иногда может иметь место образование краевых мостиков, которые в дальнейшем сохраняются в таком же виде, окутанные плотной муфтой — футляром из грубой соединительной ткани.

На козлятах были поставлены 2 опыта, при сроке наблюдения 2 года. У козлят, так же как и у ягнят, регенерация черепной кости может происходить по краям костного дефекта, полного же закрытия черепной раны не

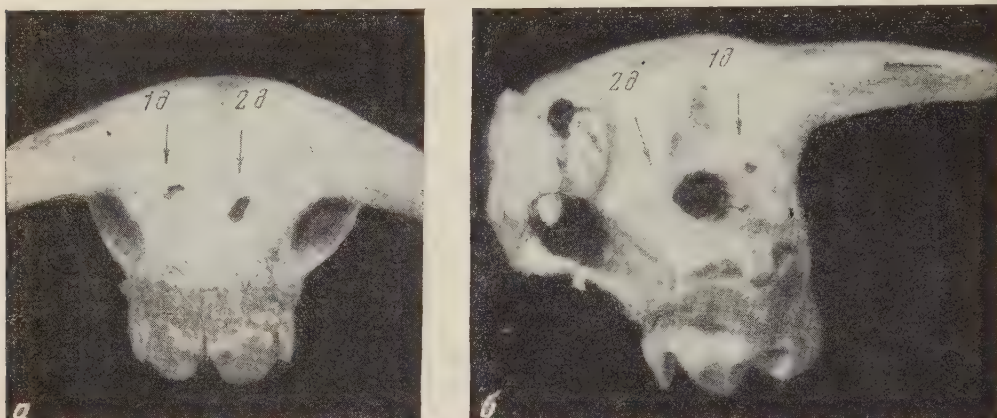


Рис. 2. Форма остаточных черепных костных дефектов у ягнят после восстановления. а — в возрасте 194 дня: 1-й дефект (1 д) нанесен в день рождения ягненка, 2-й дефект (2 д) нанесен на 85 день после рождения; б — в возрасте 257 дней: 1-й дефект (1 д) нанесен на 2 день после рождения, 2-й дефект (2 д) — через 84 дня после первого

наблюдалось. В середине дефект кости замещается фиброзной оболочкой, образующей футляр вокруг краев кости.

На поросятах было поставлено 2 опыта со сроком наблюдения 170 дней. Установлено, что черепные дефекты у поросят замещаются также фиброзной соединительной тканью и полного закрытия дефектов черепа не происходит. Регенерация черепной кости происходит только по краю дефекта в виде клиновидных выростов (рис. 3). В задней части дефекта, на большей его части, имеется участок нерегенерировавшей кости. Регенерация костной ткани идет из эндокраниальной костной краевой полоски. Новообразованная кость имеет форму конусообразной впадины. Фиброзная оболочка образована волокнами перикrania и эндокrania и подкожной соединительной тканью. Соединительнотканная муфта у этих животных также оказывается непреодолимой для регенерирующей кости.

По регенерационным свойствам черепная покровная кость овец, коз и свиней в ранний постнатальный период стоит на одном уровне развития. Мы объясняем слабую регенерационную способность костной ткани недостаточной дедифференцировкой костных элементов, а в связи с этим и слабым новообразованием костных элементов. Рост фиброзной оболочки, окружающей плотным слоем костные элементы края костного дефекта, механически препятствует восстановлению черепной покровной костной ткани.

На основании ранее полученных нами данных по изучению восстановительных процессов черепной покровной костной ткани у различных домашних животных можно предположить, что на течение восстановительных процессов черепной покровной ткани решающее влияние оказывает изменение обмена веществ, именно сокращение поступления в организм витаминов роста (витамин А) и остификации (витамин D), а также некоторых минеральных веществ. Восстановление регенерационной способности черепной покровной костной ткани в онтогенезе собак, белых крыс, овец под

влиянием введения в пищевой рацион витаминов А и D и минеральных солей было показано в наших работах (6,7).

Черепная покровная костная ткань птиц по своим восстановительным способностям стоит на особом месте. Как известно, у птиц происходит слияние покровных черепных костей, что ведет к образованию сплошной покровной черепной крышки. Дефекты черепа у молодых кур 3—4-месячного возраста размером 5 мм, нанесенные в лобной, теменной и затылочной областях, на протяжении 30 дней замещаются новообразованной черепной покровной костью нормального строения. У взрослых кур восстановительная способность значительно снижается, хотя регенерация черепной кости полностью не прекращается. Костные элементы возникают медленнее, и дефекты черепа замещаются новообразованной костной тканью в более поздние сроки — в течение 4—8 мес. У очень старых кур в области нанесенного черепного дефекта образуются островки костной ткани, между которыми располагаются соединительнотканые волокна, заполненные минеральными веществами. В местах соединения имеется прослойка фиброзной ткани перикраниального, эндокраниального соединительнотканного происхождения. В области черепного дефекта очень долгое время сохраняется невыполненная костью кратерообразная ямка, которая у старых кур в таком состоянии может сохраняться годами. Всего на курах нами было поставлено 8 опытов. Регенерация покровных костей свода черепа была получена у 4-месячных кур к 30 дню, у 8-месячных — к 60 дню.

На утках 1—2-летнего возраста были поставлены опыты в различных вариантах. Оказалось, что покровная черепная кость уток обладает свойством спонтанной регенерации.

При повторном нанесении тем же уткам черепных дефектов регенерация черепа получена у всех животных к 4-месячному сроку от момента повторного нанесения.

По своим регенерационным способностям черепная покровная костная ткань уток относится к типу спонтанно регенерирующей кости, и дефекты черепа во всех случаях оказываются замещенными новообразующейся костной тканью. Витаминное насыщение рациона и трансплантация черепной кости тормозят восстановительные процессы; дефекты черепа в этом случае в средней части оказываются замещенными фиброзной оболочкой.

На гусях было поставлено 10 опытов, из которых 5 контрольных — с нанесением обычного дефекта. В контрольной группе у гусей к 112 дню происходила лишь частичная регенерация черепной покровной костной ткани, полное же замещение дефектов новообразованной костной тканью произошло к 295 и 345 дню. В серии опытов, в которой 5 гусей подвергались облучению ультрафиолетовыми лучами, наблюдалось торможение восстановительных процессов.

Белоцерковский
сельскохозяйственный институт

Поступило
28 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ч. Дарвин, Соч., 4, 1951, стр. 735. ² А. А. Заварзин, С. И. Шелкунов, Руководство по гистологии, 1954. ³ Л. В. Полежаев, ДАН, 77, № 3 (1951). ⁴ Л. В. Полежаев, ДАН, 107, № 4 (1956). ⁵ Н. Ф. Баракина, Г. И. Гинзбург и др., ДАН, 87, № 4 (1952). ⁶ И. Г. Рогаль, ДАН, 83, № 6 (1952). ⁷ И. Г. Рогаль, Тез. докл. 8-й научн. конфер. Белоцерковского сельхоз. инст. 18—20 марта 1954 г., Киев, 1955.



Рис. 3. Форма черепного костного дефекта в области лобной теменной покровной кости у поросенка на 170 день после операции. Дефект черепа наносился через 2 недели после рождения

К. С. ЛОБЫНЦЕВ

ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ СКЕЛЕТНОЙ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ ПРИ ТРЕНИРОВКЕ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 21 VI 1958)

Гистологические изменения поперечнополосатой мускулатуры, возникающие под влиянием физических упражнений различного характера, изучены очень неполно. Немногочисленные исследования имеют ряд недостатков. В одних работах ⁽¹⁾ отсутствует разнообразие в характере физических нагрузок, в других ⁽²⁾ не показана динамика функциональной перестройки мышечной ткани, в третьих ^(3,4) течение гистологических процессов усложняется оперативным вмешательством. Поэтому неудивительно, что ознакомление с этими работами ведет к возникновению самых противоречивых выводов.

Объектом для изучения служили взрослые белые мыши, имевшие одинаковый вес и возраст. Животные были разделены на три группы. Одна из них подвергалась статическому виду тренировки (вис на шесте), вторая — динамическому (плавание), а третья являлась контрольной. Вис на шесте осуществлялся следующим образом: на дне ванны в специальных гнездах укреплялись палочки длиной в 25—30 и толщиной в 1 см. В ванну наливалась вода, вследствие чего животные вынуждены были активно держаться за шест и висеть над водой. Для того чтобы мыши висели, а не опирались грудью на верхушки этих палочек, на последние сверху укладывался большой лист стекла. Таким упражнениям животные подвергались начиная с двухнедельного возраста. Тренировка производилась ежедневно в одно и то же время один раз в день. Длительность сначала 3 мин.; постепенно возрастающая, она через 2 мес. достигала 1 часа и оставалась далее неизменной.

Мыши забивались в два срока — через 5 и 10 мес. после начала опыта; затем с них снималась кожа, и выделенные задние лапки вместе с тазовым поясом фиксировались в растворе 1 : 9 нейтрализованного формалина. Только после этого отсепаровывались для исследования *m. m. vastus lateralis* и *soleus*. Вследствие такой обработки устранялось сморщивание мышц при фиксировании, а также обеспечивалась большая тщательность последующей препаровки.

У части забитых животных фиксация производилась вливанием раствора формалина в кровеносное русло. При этом предварительно перерезалась нижняя вена, и сосуды промывались через сердце подогретым до 38° физиологическим раствором. Последняя порция формалина инъецировалась при перетянутой нижней поллой вене. Спустя 30—40 мин. после инъекции с задних конечностей и тазового пояса снималась кожа. Задняя часть тушки отделялась от туловища и погружалась снова в фиксатор. Необходимо оговорить, что различия в тонком строении мышечной ткани при этих способах фиксации не отмечалось. Кусочки, залитые в целлоидин-парафин, разлагались на сериальные срезы толщиной 5 μ . Окраска производилась гематоксилин-эозином, железным гематоксилином Гейденгайна и азаном.

При изучении контрольных животных было показано ⁽⁵⁾, что подавляющее число волокон *m. soleus* имеет зернистую саркоплазму, круглые ядра

и относительно малое количество миофибрилл. В волокнах *m. vastus lateralis* свободная саркоплазма практически отсутствует, миофибрилл относительно много, а ядра имеют вытянутую форму. На основании микроморфологии, а также последних морфо-физиологических данных (⁶, ⁷), первая мышца была отнесена к группе тонического, а вторая нетонического типа.

Для того чтобы уловить происшедшие в мышцах количественные изменения, эти органы взвешивались. Вес определялся на фиксированных мышцах,

Таблица 1

Характер нагрузки	Мышцы	Вес мышц в различные сроки тренировки, %	
		5 мес.	10 мес.
Вис на шесте	<i>M. vastus lateralis</i>	2,60—2,70	2,86—2,90
	<i>M. soleus</i>	0,26—2,29	0,32—0,34
Плавание	<i>M. vastus lateralis</i>	2,20—2,56	2,55—2,62
	<i>M. soleus</i>	0,25—0,28	0,30—0,31

так как основная ошибка здесь зависит не столько от потери растворимых в воде веществ, сколько от качества препаровки. В целях удобства изучения вес мышц выражался в промилле к весу тела. У контрольных животных вес *m. vastus lateralis* составлял 1,66—2,03 % веса тела, а *m. soleus* 0,2—0,25. Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что с увеличением срока тренировки вес мышц увеличивается. Это особенно резко заметно при статическом виде упражнений.

Одновременно с увеличением веса мышечной ткани в ее микроструктуре также наблюдаются резкие изменения.

Длительные сокращения мышечных волокон при статической нагрузке вызывают у них появление свободной грубозернистой саркоплазмы. Это особенно хорошо видно в нетонических волокнах *m. vastus lateralis*. На продольных срезах такая саркоплазма то равномерно распределяется по всей поверхности волокна, то в виде узких и длинных тяжей размещается между пучками миофибрилл. Иногда же она располагается отдельными

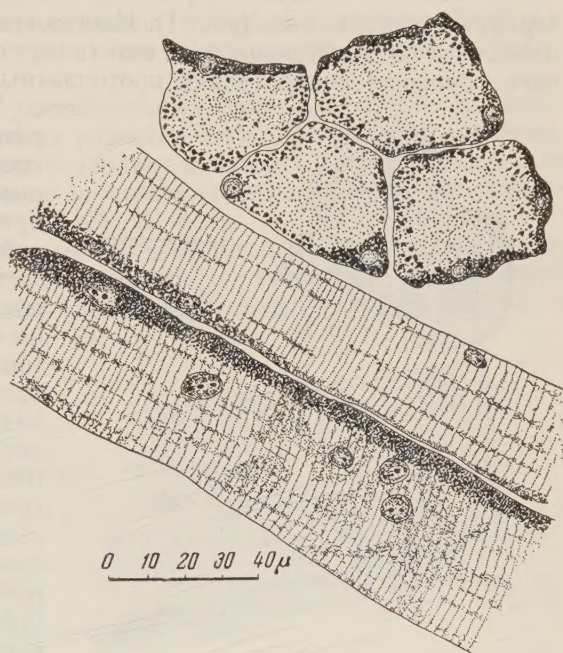


Рис. 1. Поперечные и продольные срезы *m. vastus lateralis*. Статическая нагрузка 10 мес. Формалин. Гематоксилин

натеками по периферии мышечных элементов (рис. 1). Часто такие саркоплазматические скопления окружаются капиллярами (рис. 2). Появление масс грубозернистой саркоплазмы делает поперечную исчерченность во многих волокнах менее отчетливой. Также изменяется и форма мышечных ядер. Это явствует из того, что количество палочковидных ядер уменьшается, а число овальных и круглых увеличивается. В целом же количество их в мышечной ткани у подопытных животных возрастает. Если до экспе-

римента на сто поперечных срезов волокон приходилось 100—150 ядер, то после него 150—200. Толщина сократимых элементов также увеличивается: до нагрузки их диаметр равнялся 17—70 μ , после нее 30—95 μ . На поперечных срезах видно, что эти волокна после тренировки приобретают форму неправильных многоугольников. Во многих из них по периферии располагается

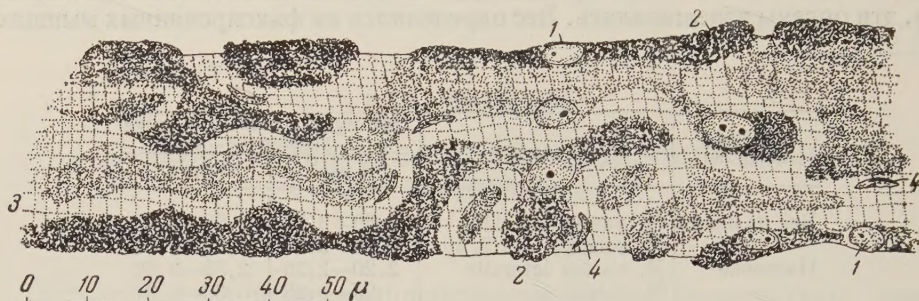


Рис. 2. Продольный срез *m. vastus lateralis*. Статическая нагрузка 10 мес. 1 — мышечное ядро, 2 — натек саркоплазмы, 3 — места расположения кровеносных капилляров, 4 — ядро эндотелиальной клетки. Формалин. Железный гематоксилин

зернистая саркоплазма (рис. 1). Иногда гранулы такой саркоплазмы распределены по всему волокну, а натек отсутствует; но и в этом случае отмечается большая концентрация протоплазмы в краевой области.

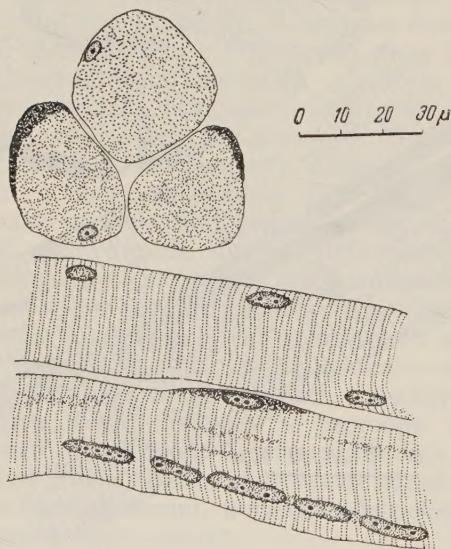


Рис. 3. Поперечные и продольные срезы *m. soleus*. Динамическая нагрузка 10 мес.

Таким образом, вследствие статической тренировки гистологическое строение нетонических мышечных волокон *m. vastus lateralis* приобретает выраженный тонический характер.

Влияние динамической тренировки на микроструктуру мышечных элементов легче отметить у тонических волокон *m. soleus*. На продольных и поперечных срезах видно, что имевшиеся до эксперимента саркоплазматические натек после таких упражнений уменьшаются, а зернистость протоплазмы становится менее заметной. Вследствие этого поперечная исчерченность проявляется отчетливее (рис. 3). Поперечное сечение волокон приобретает округлую форму, а ядра становятся более вытянутыми и обычно располагаются по поверхности мышечных элементов. Толщина волокон практи-

чески не изменяется. После 10 мес. тренировки она равна 17—80 μ . Заметно увеличивается количество ядерных цепочек. На срезах в одном поле зрения объектива 40 \times часто можно встретить по 3—4 таких образования. Количество ядер в мышечных элементах несколько уменьшается. Так, если до нагрузки на 100 волокон приходилось в среднем от 140 до 200, то спустя 10 мес. после начала ее 120—150 ядер. Разобранный здесь материал разрешает высказать положение, что тонические элементы *m. soleus* при проведении работы динамического вида приобретают признаки, свойственные нетоническим мышечным элементам.

Установленные гистоструктурные изменения вполне соответствуют новым функциональным условиям. Вис на шесте сопровождается длительным сокращением мышц. Для достижения устойчивого положения животные должны держаться лапками за палочку и подтягиваться кверху. По отношению к коленному суставу это означает постоянное его разгибание. Самым эффективным разгибателем этого сустава является *m. vastus lateralis*, поэтому длительные сокращения определили значительное увеличение в ее элементах свободной саркоплазмы — носительницы органоидов и трофических включений. Трофическая роль саркоплазмы подчеркивается ее преимущественным расположением по периферии волокна, вблизи сосудов. Возрастание толщины мышечных волокон, очевидно, также связано со значительными усилиями, совершаемыми мышечными элементами при таком виде работы.

При плавании животные совершают частые и быстрые движения в тазобедренном, коленном и голеностопном суставах. В связи с этим обычно длительные, фиксирующие голеностопный сустав сокращения *m. soleus* теперь начинают принимать быстрый и энергичный характер. Отсюда уменьшение количества «пассивной» свободной саркоплазмы в волокнах этой мышцы и увеличение количества миофибрилл — специальных органоидов сокращения.

Считается установленным, что вообще в мышцах совершающих более сложные и разнообразные движения (кисти рук, внешние мышцы глаза), сократимые элементы имеют относительно небольшой диаметр. В связи с этим и при плавании также не происходит заметного увеличения толщины мышечных элементов.

Наибольшая выраженность рассмотренных изменений после 10-месячной нагрузки говорит о том, что их развитие носит постепенный характер. Весь приведенный здесь материал позволяет высказать предположение, что изменение функции ведет к изменению строения через изменчивость обменных процессов.

Подытоживая сказанное необходимо констатировать, что физическая нагрузка вызывает в мышечной ткани адекватные изменения. Степень такой перестройки и качество ее зависят как от длительности тренировки, так и от ее характера.

Красноярский государственный
медицинский институт

Поступило
5 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М о г р и г г о, Virch. Arch., 150 (1897). ² Е. С. Я к о в л е в а, Изв. Естеств.-научн. инст. им. Лесгафта, 26 (1954). ³ Т. В. В и д и к, Реактивность поперечнополосатых мышечных волокон в эксперименте, Автореферат, Л., 1957. ⁴ К. Г. Ш и т к о в, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1 (1957). ⁵ К. С. Л о б ы н ц е в, Тр. Красноярск. гос. мед. инст., в. 5 (1958). ⁶ П. П. Г а м б а р я н, Зоол. журн., 24, в. 3 (1955). ⁷ Е. К. Ж у к о в, Исследования о тонусе скелетных мышц, 1956.

